

湖北省地方计量技术规范

JJF (鄂) 81—2021

环氧乙烷气体检测报警仪校准规范

Calibration Specification for Ethylene Oxide

Gas Detectors and Alarms

2021—12—06 发布

2022—01—01 实施

湖北省市场监督管理局 发布

环氧乙烷气体检测报警仪 校准规范

Calibration Specification for Ethylene Oxide
Gas Detectors and Alarms

JJF (鄂) 81—2021

归口单位：湖北省市场监督管理局

主要起草单位：武汉市度量衡管理所

参加起草单位：武汉本安科技发展有限公司

本规范委托武汉市度量衡管理所负责解释

本规范主要起草人：

李 森（武汉市度量衡管理所）

陈燕飞（武汉市度量衡管理所）

参加起草人：

张秋萍（武汉市度量衡管理所）

谢发清（武汉本安科技发展有限公司）

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)
4.1 示值误差	(1)
4.2 重复性	(1)
4.3 响应时间	(1)
4.4 报警功能	(2)
4.5 漂移	(2)
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 示值误差	(3)
6.2 重复性	(3)
6.3 响应时间	(3)
6.4 报警功能	(4)
6.5 漂移	(4)
7 校准结果表达	(4)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 环氧乙烷气体检测报警仪校准记录	(6)
附录 B 环氧乙烷气体检测报警仪校准证书内页格式	(7)
附录 C 环氧乙烷气体检测报警仪示值误差的测量不确定度评定示例	(8)

引 言

本规范以 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》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行制定。

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》、HG/T 23006—1992《有毒气体检测报警仪技术条件及检测方法》中的技术要求和方法以及 GB 50493—2019《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》中指示报警设备的选用而制定。

本规范为首次发布。

环氧乙烷气体检测报警仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围(0~10) $\mu\text{mol/mol}$ 至(0~1000) $\mu\text{mol/mol}$ 环氧乙烷气体检测报警仪(以下简称仪器)的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件:

GB 12358 作业场所环境气体检测报警仪 通用技术要求

GB 50493 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准

HG/T 23006—2019 有毒气体检测报警仪技术条件及检测方法

凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本规范;凡是不注明日期的引用文件,其最新版本(包括所有修改单)适用本规范。

3 概述

仪器依据电化学检测原理和半导体检测原理设计,由检测器、报警器、指示器等组成,主要用于作业场所等环境中环氧乙烷气体浓度的检测。

电化学检测原理是指通过检测电化学传感器与待测气体反应产生的电信号,该电信号与气体浓度正相关,来实现对气体浓度的检测。半导体检测原理是利用半导体气敏元件同气体接触,使其电导率等物理性质发生变化来检测气体的浓度。

仪器类型按使用方式可分为固定式和便携式,按采样方式可分为扩散式和吸入式。

4 计量特性

4.1 示值误差

最大允许误差: $\pm 10\%$ 。

4.2 重复性

重复性不大于 3%。

4.3 响应时间

扩散式不大于 120 s,吸入式不大于 60 s。

4.4 报警功能

具有报警功能的仪器在其测量范围内应具有报警设定值，当环氧乙烷气体浓度达到报警设定值时，应能自动报警。

4.5 漂移

4.5.1 零点漂移：不大于 $\pm 3\%FS$ 。

4.5.2 量程漂移：不大于 $\pm 5\%FS$ 。

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：（0~40）℃。

5.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 且无冷凝。

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防护措施。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 气体标准物质

空气中或者氮中环氧乙烷气体标准物质，相对扩展不确定度不大于 3%（ $k=2$ ）。

5.2.2 如果使用稀释高浓度气体的标准气体稀释装置，其装置的稀释误差应不超过 $\pm 1.5\%$ ，装置稀释后的气体应满足 5.2.1 的要求。

5.2.3 秒表：分度值不大于 0.1 s。

5.2.4 流量控制器：流量范围（0~1.5）L/min 或按照仪器说明书要求，准确度等级不低于 4 级。流量控制器示意图如图 1 所示。

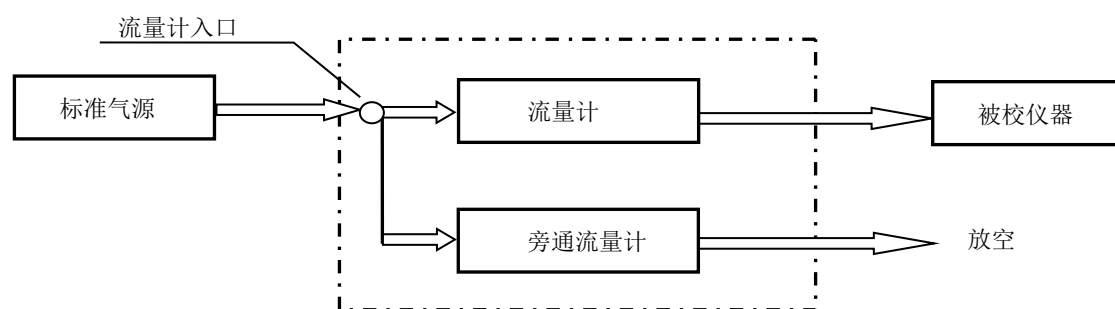


图 1 流量控制器示意图

5.2.5 零点气体：环境空气、合成空气或高纯氮气（纯度 99.999%）均可，通入仪器前应经纯化处理。

5.2.6 减压阀：配套的减压阀应使用不与环氧乙烷发生反应或吸附的材质。

5.2.7 气体管路：采用不影响环氧乙烷浓度的气体管路。

6 校准项目和校准方法

6.1 示值误差

在正常工作条件下，仪器通电预热稳定后，先按照仪器说明书要求的流量通入零点气体标定仪器的零点（如说明书中未明确规定标定流量，建议按 500ml/min 的流量通入），再通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质标定仪器，然后分别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，读取示值，每个浓度点重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值，按式（1）计算各浓度点的相对示值误差 ΔC 。

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

式中：

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

C_s ——标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.2 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 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（2）计算仪器的重复性 s_r 。

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

式（2）中：

C_i ——仪器第 i 次测量示值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

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

6.3 响应时间

先通入零点气体使仪器示值回到零点后,再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,待示值回到零点后,再通入上述浓度的气体标准物质,同时启动秒表,待仪器示值到达稳定示值的 90% 时停止计时,记录秒表读数,重复测量 3 次,取 3 次测量结果的算术平均值作为仪器的响应时间。

6.4 报警功能

通入约为报警设定值 1.5 倍的气体标准物质,使仪器出现报警动作,观察仪器声光报警功能是否正常,记录仪器显示的报警浓度值,重复测量 3 次,取 3 次测量结果的算术平均值为仪器的报警动作值。

6.5 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

在正常工作条件下,仪器通电预热稳定后,通入零点气体校准仪器零点后,将仪器调整到零点,记为 C_{z0} 。再通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质,读取稳定示值为 C_{s0} ,而后通入零点气体。对固定式仪器连续运行 6 h,每间隔 1 h 记录仪器的零点值 C_{zi} ,通入上述同一气体标准物质记录仪器稳定示值为 C_{si} ,对便携式仪器连续运行 1 h,按上述方法,每间隔 10min 实验并记录读数一次。按式 (3) 计算零点漂移。取绝对值最大的 ΔZ_i 作为仪器的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

按式 (4) 计算仪器的量程漂移,取绝对值最大的 ΔS_i 作为仪器的量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式 (3)、(4) 中:

R ——仪器测量上限, $\mu\text{mol/mol}$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书(报告)上反映,校准证书(报告)应至少包括以下信息:

- 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) 客户的名称和地址；
- 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和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 对校准所依据的技术规范的标识，包括名称及编号；
- 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或等效标识以及签发日期；
- 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，不得部分复制证书或报告的声明。

校准原始记录格式见附录 A，校准证书内页格式见附录 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、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此客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 1 年。

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

环氧乙烷气体检测报警仪校准记录

委托单位: _____ 证书编号: _____
 仪器名称: _____ 仪器型号: _____ 仪器编号: _____
 制造厂商: _____ 测量范围: _____
 校准环境温度: _____ °C 相对湿度: _____ % 校准地点: _____
 校准依据: _____
 标准器信息: _____

一、示值误差及响应时间

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)				示值误差	响应时间 (s)			
	1	2	3	平均值 $\bar{x}$	$\Delta C(\%)$	1	2	3	$\bar{t}$

二、报警功能

报警功能 (设定值)				报警动作值 ($\mu\text{mol/mol}$)
测量次数	1	2	3	
实测报警值				
报警功能				

三、重复性

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	重复性
	1	2	3	4	5	6		

四、漂移

时间	0	1h (10min)	2h (20min)	3h (30min)	4h (30min)	5h (40min)	6h (60min)	$\Delta Z_{\max}$	$\Delta S_{\max}$
零点漂移									
量程漂移									

六、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

环氧乙烷气体检测报警仪校准证书内页格式

校 准 结 果

校准项目	校准结果		
示值误差	标准值 (μmol/mol)	仪器示值 (μmol/mol)	示值误差
重复性			
响应时间			
报警功能			
零点漂移			
量程漂移			

示值误差校准结果的扩展不确定度： $U =$ ， $k=2$ 。

以下空白

附录 C

环氧乙烷气体检测报警仪示值误差的测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按本规范对仪器进行校准。

C.1.2 环境条件：符合本规范要求。

C.1.3 测量标准：环氧乙烷气体标准物质，浓度 $20.0\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.0\mu\text{mol/mol}$ 、 $80.0\mu\text{mol/mol}$ 不确定度 $U=2\%$ ， $k=2$ 。

C.1.4 被测对象：环氧乙烷气体检测报警仪，测量范围 $(0\sim 100)\mu\text{mol/mol}$ 。

C.1.5 测量方法：按照仪器说明书中要求的流量，先后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，待仪器稳定后，记录仪器示值，重复测量 3 次。3 次的算术平均值与气体标准物质浓度值的差值再除以气体标准物质浓度值即为该仪器的相对示值误差。

C.2 数学模型

$$\text{示值误差测量模型：}\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中： ΔC ——示值误差；

$\bar{C}$ ——每种浓度 3 次示值的算术平均值；

C_s ——标准气体浓度值。

C.3 灵敏系数、合成标准不确定度公式

$$\text{由灵敏系数：} c(C_s) = \frac{\partial \Delta C}{\partial \Delta C_s} = -\frac{\bar{C}}{C_s^2}, \quad c(\bar{C}) = \frac{\partial \Delta C}{\partial \Delta \bar{C}} = \frac{1}{C_s}$$

$$\text{得：} u_c(\Delta C) = \sqrt{c(C_s)^2 u^2(C_s) + c(\bar{C})^2 u^2(\bar{C})} = \sqrt{\left(-\frac{\bar{C}}{C_s^2}\right)^2 u^2(C_s) + \left(\frac{1}{C_s}\right)^2 u^2(\bar{C})} \quad (\text{C.2})$$

C.4 不确定度来源

C.4.1 环氧乙烷气体标准物质引入的不确定度。

C.4.2 测量重复性引入的不确定度，包括环境条件、人员操作和被校仪器等因素引入的不确定度。

C.5 输入量的标准不确定度的评定

C.5.1 测量重复性引入的不确定度，包括环境条件、人员操作和被测仪器等随机因素引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的评定

对一台环氧乙烷检测报警仪（量程为 0~100 $\mu\text{mol/mol}$ ），按其满量程 20%、50%、80% 各校准点，分别通入相应浓度气体，连续测量 6 次，得到测量数据见表 C.1：

表 C.1 各校准点测量数据 $\mu\text{mol/mol}$

校准点	1	2	3	4	5	6
20.0	20.6	20.1	20.5	20.2	20.6	20.1
50.0	51.1	50.8	50.6	50.7	50.6	50.5
80.0	80.9	80.4	80.4	80.3	80.4	80.5

单次实验标准差按式 (C.3) 计算：

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

实际按本规范校准过程中，取 3 次算术平均值作为仪器示值，故标准不确定度按式 (C.4) 计算，其结果见表 C.2：

$$u_{\text{rel}}(\bar{C}) = \frac{s_r}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.4})$$

表 C.2 各校准点实验标准差 s_r 与相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$

校准点/ $(\mu\text{mol/mol})$	平均值/ $(\mu\text{mol/mol})$	s_r	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$
20.0	20.35	0.24%	0.14%
50.0	50.72	0.21%	0.12%
80.0	80.48	0.21%	0.12%

由式 (C.5) 得各校准点的标准不确定度见表 C.3：

$$u(\bar{C}) = \bar{C} \times u_{\text{rel}}(\bar{C}) \quad (\text{C.5})$$

表 C.3 各校准点的标准不确定度

校准点/($\mu\text{mol/mol}$)	平均值/($\mu\text{mol/mol}$)	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	$u(\bar{C})/(\mu\text{mol/mol})$
20.0	20.35	0.14%	0.028
50.0	50.72	0.12%	0.061
80.0	80.48	0.12%	0.096

C.5.2 输入量 C_s 的标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定

C.5.2.1 标准气体浓度定值不确定度引入的标准不确定度 $u(C_s)$ ，可根据证书给出的定值不确定度来评定，因此应采用 B 类方法进行评定。

标准物质证书给出浓度值的相对扩展不确定度为 $U=2.0\%$ ，包含因子 $k=2$ ，故各校准点的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ 按式 (C.6)、(C.7) 计算：

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \frac{2.0\%}{2} = 1.0\% \quad (\text{C.6})$$

$$u(C_s) = C_s \times u_{\text{rel}}(C_s) \quad (\text{C.7})$$

校准点 $20.0\mu\text{mol/mol}$ ： $u(C_s)=0.200\mu\text{mol/mol}$ ；

校准点 $50.0\mu\text{mol/mol}$ ： $u(C_s)=0.500\mu\text{mol/mol}$ ；

校准点 $80.0\mu\text{mol/mol}$ ： $u(C_s)=0.800\mu\text{mol/mol}$ ；

C.5.3 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 C.4。

表 C.4 标准不确定度一览表

			$\mu\text{mol/mol}$
不确定度来源	校准点	标准不确定度分量符号	标准不确定度值
测量重复性引入的不确定度	20.0	$u(\bar{C})$	0.028
	50.0		0.061
	80.0		0.096
气体标准物质引入的不确定度	20.0	$u(C_s)$	0.200
	50.0		0.500
	80.0		0.800

C.6 合成标准不确定度

由测量模型：

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% = \left(\frac{\bar{C}}{C_s} - 1 \right) \times 100\%$$

$$\text{得: } u_c(\Delta C) = \sqrt{c(C_s)^2 u^2(C_s) + c(\bar{C})^2 u^2(\bar{C})} = \sqrt{\left(-\frac{\bar{C}}{C_s^2}\right)^2 u^2(C_s) + \left(\frac{1}{C_s}\right)^2 u^2(\bar{C})} \quad (\text{C.8})$$

按式 (C.8) 计算标准不确定度, 其结果汇总于表 C.5。

表 C.5 合成标准不确定度一览表

校准点/($\mu\text{mol/mol}$)	平均值/($\mu\text{mol/mol}$)	$u_c(\Delta C)$
20.0	20.35	1.02%
50.0	50.72	1.02%
80.0	80.48	1.01%

C.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 按式 (C.9) 计算各校准点的扩展不确定度, 得各校准点扩展不确定度结果汇总于表 C.6:

$$U = k \times u_c(\Delta C) \quad (\text{C.9})$$

表 C.6 扩展不确定度一览表

校准点/($\mu\text{mol/mol}$)	平均值/($\mu\text{mol/mol}$)	$u_c(\Delta C)$	$U(k=2)$
20.0	20.35	1.03%	2.1%
50.0	50.72	1.02%	2.1%
80.0	80.48	1.01%	2.1%

C.8 结果报告

选取各校准点中最大的扩展不确定度作为结果, 故环氧乙烷检测仪示值误差的测量不确定度为:

$$U = 2.1\%, \quad k=2。$$

