

天津市地方计量技术规范

JJF (津) XXX-XXXX

气态氮氧化物检测仪校准规范

Calibration Specification for Gas Nitrogen Oxide Detector

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

气态氮氧化物检测仪

校准规范

Calibration Specification for Gas

Nitrogen Oxide Detector

JJF(津) XXX-XXXX

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：交通运输部天津水运工程科学研究所

天津大学

浙江精宇航检测有限公司

参加起草单位：建德市食品药品检验检测中心

浙江中计计量检测科技有限公司

本规范主要起草人：

李绍辉（交通运输部天津水运工程科学研究所）

闫紫凡（天津大学）

曹媛媛（交通运输部天津水运工程科学研究所）

邢元帅（交通运输部天津水运工程科学研究所）

杨 雷（浙江精宇航检测有限公司）

参加起草人：

朱彦龙（交通运输部天津水运工程科学研究所）

汪 涛（建德市食品药品检验检测中心）

彭美军（浙江中计计量检测科技有限公司）

目 录

引言	(II)
1 范围.....	(1)
2 概述.....	(1)
3 计量特性.....	(1)
4 校准条件.....	(2)
4.1 环境条件.....	(2)
4.2 校准用仪器设备.....	(2)
5 校准方法.....	(3)
5.1 实验前准备.....	(3)
5.2 报警功能.....	(3)
5.3 示值误差.....	(3)
5.4 重复性.....	(3)
5.5 响应时间.....	(4)
5.6 漂移.....	(4)
6 校准结果表达.....	(5)
7 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 气态氮氧化物检测仪校准原始记录格式(推荐).....	(7)
附录 B 气态氮氧化物检测仪校准证书内页格式(推荐).....	(8)
附录 C 气态氮氧化物检测仪的测量不确定度评定示例.....	(10)

引 言

本规范依据 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》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》编写。

本规范参考了 GB 12358《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》、GB 3847《柴油车污染物排放限值及测量方法》、GB/T 25923《在线气体分析器技术条件》等相关技术文件。

本规范为首次发布。

气态氮氧化物检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于气态氮氧化物检测仪的校准。

2 概述

气态氮氧化物检测仪（以下简称“检测仪”）是用于检测作业场所环境中稳定气态氮氧化物（稳定气态氮氧化物为NO、NO₂、N₂O三种气体）浓度的设备。

检测仪主要由气路单元、检测单元、信号处理单元和显示单元组成。部分检测仪配有报警单元，当检测到环境中气态氮氧化物浓度大于报警设定值时，具有声、光或振动报警功能。检测仪按采样方式可分为扩散式和泵吸式，按工作方式可分为间歇性测量和连续性测量。其结构示意图见图1。

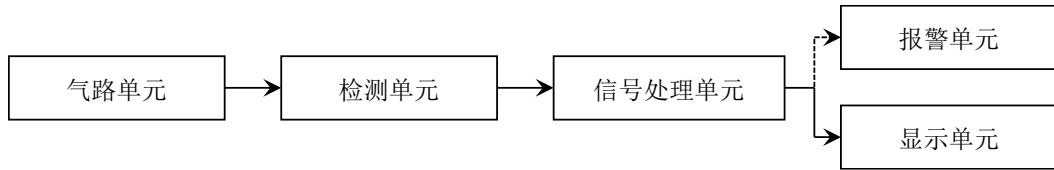


图1 气态氮氧化物检测仪结构示意图

检测仪的工作原理主要为通过氮氧化物在检测仪内部进行各类反应，产生与浓度相关的电流信号，经信号转换、算法修正及标准气体校准后，输出对应氮氧化物的浓度值。

3 计量特性

检测仪的计量特性技术指标见表1。

表1 检测仪的计量特性技术指标

序号	项目	技术要求
1	报警功能	有声、光或振动报警
2	示值误差	±5%
3	重复性	≤2%
4	响应时间	扩散式≤60 s，泵吸式≤30 s

表 1 (续) 检测仪的计量特性技术指标

序号	项目		技术要求
5	漂移	零点漂移	$\pm 3\%FS$
		量程漂移	$\pm 5\%FS$
注:报警功能仅适用于有报警功能的检测仪。 该表主要用于校准项目设置和性能表征,而非产品质量评价,以上各项指标不适用于合格性判定,仅作参考。			

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度: $(5\sim 35)^\circ C$ 。校准过程中波动不超过 $\pm 2^\circ C$ 。

4.1.2 相对湿度: 应不大于 90%。

4.1.3 应保持通风并采取安全措施,无影响仪器正常工作的干扰气体。

4.2 校准用计量器具

4.2.1 气体标准物质:气态氮氧化物有证标准物质,其相对扩展不确定度应不大于 $2\%(k=2)$ 。

4.2.2 零点气体: 采用纯度不小于 99.999%的高纯氮气或洁净空气。

4.2.3 配气系统: 由标准气体流量计、稀释气体流量计、空气洗涤器、配气装置与真空泵组成,其中标准气体流量计的流量范围为 $(0\sim 500)$ mL/min,稀释气体流量计的流量范围为 $(0\sim 2000)$ mL/min,准确度级别不低于 4.0 级,配气系统示意图见图 2。

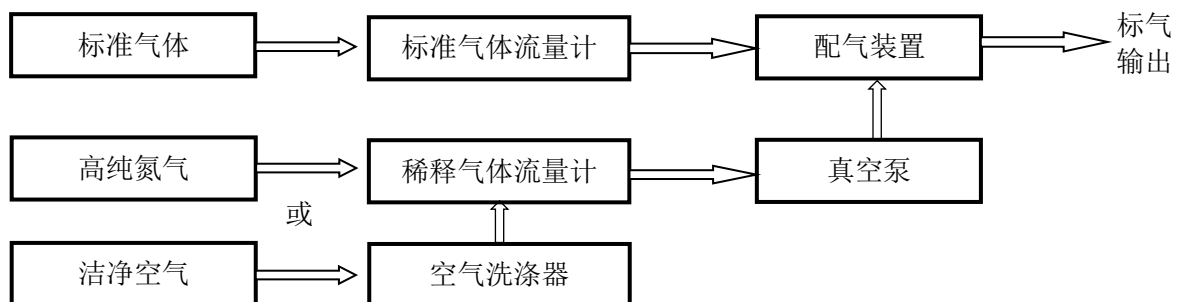


图 2 配气系统示意图

4.2.4 电子秒表: 最大允许误差不超过 ± 0.10 s/h。

5 校准方法

5.1 试验前准备

将检测仪的气路单元与配气系统进行连接,对检测仪进行不少于30min预热,预热后,在检测仪量程范围内选取零点及80%量程上限点进行标定,并对报警点进行设置,标定后,通入零点气体对设备进行归零并进行后续实验。

5.2 报警功能

对配有报警单元的检测仪,将配气系统的浓度输出值调至1.5倍报警浓度,观察检测仪声、光或振动报警功能是否正常。

5.3 示值误差

检测仪示值误差的校准步骤如下:

(a) 向检测仪中依次通入浓度为满量程20%、50%和80%的气体标准物质,待各浓度点示值稳定后,记录检测仪显示单元示值;

(b) 向检测仪中通入零点气体,使检测仪显示单元示值归零;

(c) 按步骤5.3(a)~(b)重复测量3次,取各浓度点3次测量的算术平均值作为检测仪的浓度测量值;

(d) 按公式(1)计算检测仪的绝对示值误差,按公式(2)计算检测仪的相对示值误差。

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

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

式中:

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

C_s ——气体标准物质的浓度值, $\mu\text{mol/mol}$;

ΔC ——检测仪示值的绝对误差, $\mu\text{mol/mol}$;

ΔC_r ——检测仪示值的相对误差, %。

5.4 重复性

检测仪重复性校准步骤如下:

(a) 向检测仪中通入浓度为满量程50%的气体标准物质,待示值稳定后,记录检测仪显示单元示值;

(b) 向检测仪中通入零点气体，使检测仪显示单元示值归零；

(c) 按步骤5.4 (a) ~ (b) 重复测量6次，按公式 (3) 计算检测仪的重复性。

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

式中：

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

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

n ——测量次数。

5.5 响应时间

检测仪响应时间校准步骤如下：

(a) 向检测仪中通入浓度为满量程50%的气体标准物质，待示值稳定后，记录检测仪显示单元示值；

(b) 向检测仪中通入零点气体，使检测仪显示单元示值归零；

(c) 向检测仪中通入浓度为满量程50%的气体标准物质，同时启动秒表计时，待检测仪显示单元示值升至5.5 (a) 中示值的90%时，停止计时并记录秒表显示的时间。

(d) 按步骤5.5 (b) ~ (c) 重复测量3次，取3次测量结果的算术平均值作为检测仪的响应时间。

5.6 漂移

检测仪漂移校准步骤如下：

(a) 向检测仪中通入零点气体，待示值稳定后，记录检测仪显示单元示值 C_{z0} ；

(b) 向检测仪中通入浓度为满量程80%的气体标准物质，待示值稳定后，记录检测仪显示单元示值 C_{x0} ；

(c) 检测仪连续运行1h，期间每间隔10min按步骤5.6 (a) ~ (b) 重复测量1次，分别记录通入零点气体时检测仪的示值及通入浓度为满量程80%的气体标准物质时检测仪的示值；

(d) 按公式 (4) 计算各次测量的零点漂移，取绝对值最大值作为检测仪的零点漂移 (Δ_z)。按公式(5)计算各次测量的量程漂移，取绝对值最大值作为检测仪的量程漂移 (Δ_s)。

$$\Delta_{zi} = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

$$\Delta_{si} = \frac{(C_{xi} - C_{zi}) - (C_{x0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

C_{zi} ——第 i 次通入零点气体时检测仪的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

C_{xi} ——第 i 次通入浓度为满量程 80% 的气体标准物质时检测仪的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

Δ_{zi} ——第 i 次测量的零点漂移, %;

Δ_{si} ——第 i 次测量的量程漂移, %;

i ——取 1, 2, 3, 4, 5, 6;

R ——检测仪满量程, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映, 校准证书应包括以下信息:

- a) 标题: “校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点;
- d) 校准证书编号, 页码及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号;
- g) 校准单位校准专用章;
- h) 校准日期;
- i) 校准所依据的技术规范名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准时的环境温度、相对湿度;
- l) 校准结果及其测量不确定度;
- m) 对校准规范的偏离的说明(若有);
- n) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期;
- o) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 部分复制证书或报告无效的声明。

7 复校时间间隔

检测仪的复校时间间隔由用户自定, 建议不超过 1 年。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。如果对仪器的性能有怀疑或仪器更换重要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A

气态氮氧化物检测仪校准原始记录格式 (推荐)

原始记录编号:

仪器名称				校准地点					
送检单位				生产单位					
规格型号				仪器编号					
温度				相对湿度					
计量标准名称	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差			计量(基)标准证书编号	有效期至			
校准项目									
一、报警功能									
二、示值误差									
标准气体浓度	仪器示值				示值误差				
	1	2	3	平均值	相对误差	绝对误差			
三、重复性									
标准气体浓度值	仪器示值						重复性		
	1	2	3	4	5	6			
四、响应时间									
标准气体浓度	时间						响应时间		
	1	2		3					
五、漂移									
时间	0h /0min	1h /10min	2h /20min	3h /30min	4h /40min	5h /50min	6h /60min	零点 漂移	量程 漂移

实验员:

核验员:

校准日期:

年 月 日

附录 B

气态氮氧化物检测仪校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××				
校准机构授权说明				
校准环境条件及地点：				
温 度	℃	地 点		
相对湿度	%	其 他		
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	计量（基）标准证书编号	有效期至
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	检定/校准证书编号	有效期至
第×页 共×页				

证书编号××××—××××

校准结果

校准项目	标准气体浓度值	校准结果	测量不确定度
报警功能			
示值误差			
重复性			
响应时间			
漂移	零点漂移		
	量程漂移		

以下空白

第×页 共×页

附录 C

气态氮氧化物检测仪示值误差校准结果不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：环境温度为 23℃，环境相对湿度 35%RH。

C.1.2 测量对象：气态氮氧化物检测仪（二氧化氮）。

C.1.3 测量标准：气体标准物质，相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=2\%$ ($k=2$)

C.1.4 测量方法：将气体标准物质通过配气系统稀释到对应浓度，由配气系统的数值与检测仪进行比较。

C.2 不确定度分析

C.2.1 测量数学模型

$$\Delta M = M_1 - M_2 + M_3 \quad (\text{C.1})$$

式中：

ΔM ：被检气态氮氧化物检测仪示值误差；

M_1 ：被检气态氮氧化物检测仪浓度测量值；

M_2 ：配气系统浓度校准值；

M_3 ：气体标准物质引入的不确定度分量。

C.2.2 不确定度来源分析

(1) 气态氮氧化物检测仪测量重复性引入的不确定度；

(2) 配气系统引入的不确定度；

(3) 标准气体引入的不确定度分量。

C.2.3 灵敏系数

由公式 (C.1) 得到传播律公式：

$$u_c^2(\Delta M) = C_1^2 u^2(M_1) + C_2^2 u^2(M_2) + C_3^2 u^2(M_3) \quad (\text{C.2})$$

灵敏系数：

$$C_1 = \frac{\partial \Delta M}{\partial M_1} = 1, \quad C_2 = \frac{\partial \Delta M}{\partial M_2} = -1, \quad C_3 = \frac{\partial \Delta M}{\partial M_3} = 1$$

因此，公式 (C.2) 变为：

$$u_c^2(\Delta M) = u^2(M_1) + u^2(M_2) + u^2(M_3)$$

C.3. 不确定度评定

C.3.1 由气态氮氧化物检测仪测量重复性引入的不确定度分量 $u(M_1)$

在 $50\mu\text{mol/mol}$ 校准点重复测量 10 次, 测量结果为 $50.2\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.2\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.1\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.1\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.2\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.3\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.2\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.1\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.1\mu\text{mol/mol}$ 、 $50.0\mu\text{mol/mol}$, 分别记为 P_i 。测量结果的不确定度用下式计算:

$$\bar{P}=50.15\mu\text{mol/mol}$$

$$u(M_1)=s(P)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10}(P_i-\bar{P})^2}{n-1}}=0.08\mu\text{mol/mol}$$

C.3.2 由配气系统引入的不确定度分量 $u(M_2)$

对配气系统引入的标准不确定度采取 B 类评定方法, 配气系统在 $50\mu\text{mol/mol}$ 时最大允许误差为 $50\mu\text{mol/mol}$ 的 1% 即 $\pm 0.5\mu\text{mol/mol}$, 半宽为 $0.5\mu\text{mol/mol}$, 估计其为均匀分布, 则当其在 $50\mu\text{mol/mol}$ 时其不确定度 $u(M_2)$ 为:

$$u(M_2)=\frac{0.5}{\sqrt{3}}=0.29\mu\text{mol/mol}$$

C.3.3 标准气体引入的不确定度分量 $u(M_3)$

标准气体引入的不确定度分量可根据证书直接得到, 对于二氧化氮气体, 其在 $50\mu\text{mol/mol}$ 时引入的不确定度为 $u(M_3)=0.5\mu\text{mol/mol}$ 。

C.3.4 标准不确定度分量汇总

表 C.1 气态氮氧化物检测仪标准不确定度分量汇总表

标准不确定度符号	不确定度来源	不确定度分量	灵敏系数	标准不确定度
$u(M_1)$	气态氮氧化物检测仪测量重复性	$u(M_1)=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10}(P_i-\bar{P})^2}{n-1}}$	1	$0.08\mu\text{mol/mol}$
$u(M_2)$	气态氮氧化物检测仪校准装置误差	$u(M_2)=\frac{0.5}{\sqrt{3}}$	-1	$0.29\mu\text{mol/mol}$
$u(M_3)$	标准气体误差	$u(M_3)=0.5$	1	$0.5\mu\text{mol/mol}$

C.3.5 合成标准不确定度

由于 M_1 、 M_2 相互独立, 则合成标准不确定度 $u(\Delta M)$ 按下式计算:

$$\begin{aligned}
 u(\Delta M) &= \sqrt{C_1^2 u^2(M_1) + C_2^2 u^2(M_2) + C_3^2 u^2(M_3)} \\
 &= \sqrt{0.08^2 + 0.29^2 + 0.5^2} \\
 &= 0.58 \mu\text{mol/mol}
 \end{aligned}$$

C.3.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，二氧化氮气体检测仪示值误差校准不确定度为：

$$M = k u(\Delta M) = 1.2 \mu\text{mol/mol}$$

C.3.7 评定其他校准点的测量不确定度

表 C.2 气态氮氧化物检测仪示值误差校准不确定度数值汇总（单位： $\mu\text{mol/mol}$ ）

校准点	$u(M_1)$	$u(M_2)$	$u(M_3)$	$u(\Delta M)$	U	U_{rel}
20	0.082	0.115	0.200	0.245	0.490	2.5%
50	0.085	0.289	0.500	0.584	1.2	2.3%
80	0.189	0.462	0.800	0.943	1.9	2.4%
100	0.185	0.577	1.000	1.169	2.3	2.3%

JJF(津) XXX-XXXX