

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）××××-202×

甲醛气体检测报警器校准规范

Calibration specification for formaldehyde gas detection alarm

（报批稿）

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

甲醛气体检测报警器 校准规范

Calibration Specification for formaldehyde
gas detection alarm

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

山东多瑞电子科技有限公司

青岛明华电子仪器有限公司

山东瑶安电子科技有限公司

参加起草单位：中国石油兰州石化公司催化剂事业部

济南大学

潍坊市计量测试所

中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司

中国石油天然气股份有限公司天然气销售陕西
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）

宋振（山东多瑞电子科技有限公司）

杨晓明（青岛明华电子仪器有限公司）

马嫣（山东省计量科学研究院）

宋涛（山东瑶安电子科技发展有限公司）

参加起草人：

高辉（中国石油兰州石化公司催化剂事业部）

周兴（山东省计量科学研究院）

史洁（济南大学）

张劭明（潍坊市计量测试所）

程梦娇（中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司）

李雯婷（中国石油天然气股份有限公司天然气销售陕西分公司）

目 录

引 言.....	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 概述.....	1
4 计量特性.....	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.....	3
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.....	7
附录 A 甲醛气体检测报警器校准记录格式.....	8
附录 B 甲醛气体检测报警器校准证书内页格式.....	9
附录 C 甲醛气体检测报警器示值误差测量结果不确定度的评定示例.....	10
附录 D 甲醛气体检测报警器响应时间测量结果不确定度的评定示例.....	13

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 12358-2006《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器设计标准》制定。

本规范为首次发布。

甲醛气体检测报警器校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围为（0~10） $\mu\text{mol/mol}$ 的电化学和半导体原理的甲醛气体检测报警器的校准，其他测量范围参照本规范执行。

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

甲醛气体检测报警器（以下简称报警器）主要用于石油、化工等行业甲醛泄漏或排放检测。甲醛气体检测报警器多以电化学式原理为主，半导体式也有。电化学式原理主要是电化学传感器通过与被测气体发生反应并产生与气体浓度成正比的电信号来工作。半导体检测原理是利用半导体气敏元件同气体接触，其电导率等物理性质发生变化来检测特性气体的浓度。报警器主要由检测元件、放大电路、报警系统、显示器等组成。使用方式有固定式和便携式，采样方式有扩散式和吸入式。

其结构示意图如图1和图2所示。

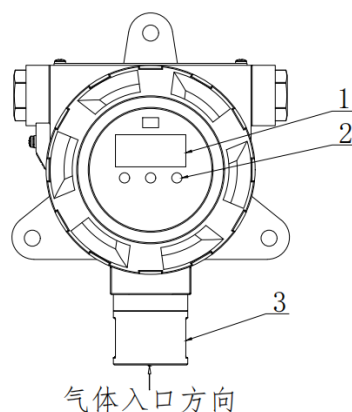


图1 固定式报警器结构示意图
1—显示器；2—指示灯；3—传感器

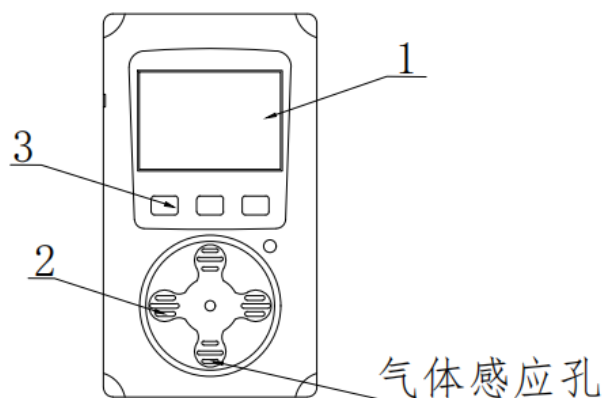


图2 便携式报警器结构示意图

1—显示器；2—传感器；3—按键

其原理示意图如图3所示。

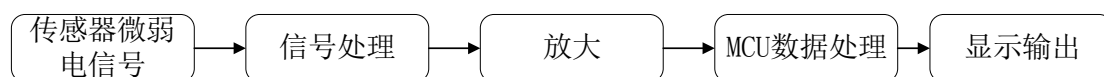


图3 报警器原理示意图

4 计量特性

具体计量特性见表1。

表1 报警器计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	示值误差	$\pm 3\mu\text{ mol/mol}$
2	重复性	$\leq 5\%$
3	响应时间	吸入式不大于 60 s，扩散式不大于 120 s
4	漂移	零点漂移： $\pm 2\%FS$
		量程漂移： $\pm 10\%FS$
注：1. “FS”表示报警器的满量程，下同。		
2. 以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。		

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度条件

环境温度：(0~40)℃。

5.1.2 湿度条件

相对湿度：不大于 85%。

5.1.3 其他条件

周围无干扰气体。

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：氮气中甲醛气体有证标准物质，其相对扩展不确定度应不大于 3%， $k=2$ 。
2	重复性	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)。
3	响应时间	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。
4	漂移	1) 标准气体：氮气中甲醛气体有证标准物质，其相对扩展不确定度应不大于 3%， $k=2$ 。
		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)。
		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。
		4) 电子秒表：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

报警器的校准项目见表 2。

6.2 校准方法

6.2.1 校准前检查

6.2.1.1 外观检查

目测报警器的外观，报警器不应有影响其正常工作的外观损伤，报警器表面应光洁平整，漆色涂层均匀，无剥落锈蚀现象，各部件接合处应平整。报警器连接可靠，各机械调节部件应能正常工作，各紧固件应无松动。报警器的标定罩等

附件齐全，并附有使用说明书。

6.2.1.2 通电检查

报警器各按键应能正常操作和控制，报警器显示应清晰、完整。报警器应具有调校功能且能正常调节。

6.2.1.3 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。

6.2.2 报警器的调整

报警器开机预热稳定后，按照图 4 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。扩散式报警器应有合适的校准罩。

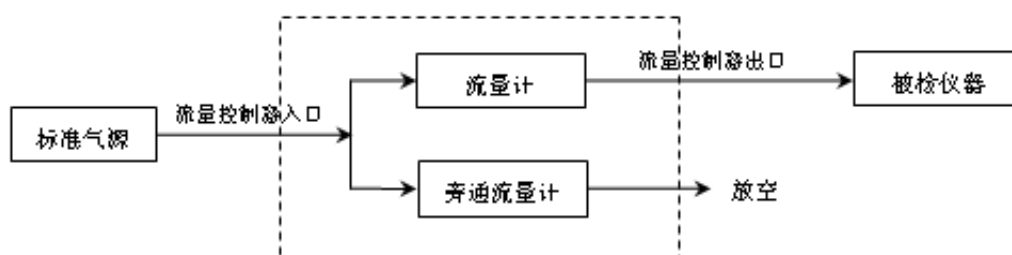


图 4 标准气源通入被检报警器的流量旁路系统

校准吸入式报警器时，必须保证旁通流量计有气体排出。校准扩散式报警器时，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。

对报警器进行调整时，按照使用说明书的要求调整零点和示值。在此后的校准过程中不得再次调整。

6.2.3 报警功能和报警动作值

按 6.2.2 设置流量，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，观察报警器声、光或振动报警功能是否正常，并记录报警器报警时的示值。

6.2.4 示值误差

按 6.2.2 设置流量，对测量范围大于 $10 \mu\text{mol/mol}$ 的报警器，依次通入浓度约为 $2 \mu\text{mol/mol}$ 、 $5 \mu\text{mol/mol}$ 、 $8 \mu\text{mol/mol}$ 的气体标准物质；对测量范围小于等于

10 μ mol/mol 的报警器,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,记录报警器示值,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)计算报警器各浓度点的示值误差 $\Delta C'$,结果保留0.1 μ mol/mol。

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

式中:

\bar{C} ——3次示值的算术平均值, μ mol/mol;

C_s ——气体标准物质浓度值, μ mol/mol。

6.2.5 重复性

按 6.2.2 设置流量,对测量范围大于 10 μ mol/mol 的报警器,通入浓度约为 5 μ mol/mol 的气体标准物质;对测量范围小于等于 10 μ mol/mol 的报警器,通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质。待示值稳定后,记录报警器示值 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(2)计算报警器重复性 s_r ,重复性以单个测得值的相对标准偏差表示。

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

式中:

s_r ——单个测得值的相对标准偏差;

c_i ——报警器第 i 次的示值, μ mol/mol;

\bar{c} ——6 次示值的算术平均值, μ mol/mol;

n ——测量次数。

6.2.6 响应时间

按 6.2.2 设置流量,通入零点气体使报警器示值回零,对测量范围大于 10 μ

mol/mol 的报警器，通入浓度约为 $5\mu\text{mol/mol}$ 的气体标准物质；对测量范围小于等于 $10\mu\text{mol/mol}$ 的报警器，通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质。待示值稳定后，读取报警器示值；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，待报警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报警器的响应时间，结果保留 0.1s。

6.2.7 漂移

按 6.2.2 设置流量，通入零点气体，记录报警器稳定示值 C_{z0} ，对测量范围大于 $10\mu\text{mol/mol}$ 的报警器，通入浓度约为 $5\mu\text{mol/mol}$ 的气体标准物质；对测量范围小于等于 $10\mu\text{mol/mol}$ 的报警器，通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质。待示值稳定后，记录稳定示值 C_{s0} ，撤去气体标准物质。固定式报警器连续运行 4 h，每间隔 1 h 重复上述步骤一次（便携式报警器连续运行 1h，每间隔 15min 重复上述步骤一次），同时记录稳定示值 C_{zi} 和 C_{si} （ $i=1, 2, 3, 4$ ）。

按式（3）计算零点漂移，取绝对值最大的 Δzi 作为报警器的零点漂移。

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

按式（4）计算量程漂移，取绝对值最大的 Δsi 作为报警器的量程漂移。

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

式中： R ——报警器满量程值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

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

经校准的报警器应出具校准证书，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，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报警器使用情况、使用者、报警器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 1 年。如果对报警器的检测数据有怀疑或更换主要部件及修理后，应对报警器重新校准。

附录 A

甲醛气体检测报警器校准记录格式

共 页第 页

送校单位						证书编号			
报警器名称				报警器型号				出厂编号	
制造厂商						测量范围			
校准依据		JJF (石化) XX-XXXX 《甲醛气体检测报警器校准规范》							
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		证书编号	
序号	校准项目	校准结果							
1	示值误差	气体标准物质 ($\mu\text{mol/mol}$)	报警器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)			平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	不确定度	
			1	2	3				
2	重复性	气体标准物质 ($\mu\text{mol/mol}$)	报警器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)						重复性
		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	不确定度			
4	报警功能和 报警动作值	报警设定值 ($\mu\text{mol/mol}$)							
		报警动作值 ($\mu\text{mol/mol}$)							
5	漂移	气体标准物质 ($\mu\text{mol/mol}$)	报警器示值 ($\mu\text{mol/mol}$)						
			0 h/ 0 min	1 h/15 min	2 h/30 min	3 h/45 min	4 h/60 min		
		0							
		零点漂移							
	量程漂移								

校 准 员：核 验 员：校准日期：年月日

附录 B

甲醛气体检测报警器校准证书内页格式

证书编号 XXXXXX-XXXX				
校准机构授权说明				
校准的技术依据 JJF (石化) XX-XXXX 《甲醛气体检测报警器校准规范》				
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	计量（基）标准证书编号	有效期至
校准项目		校准结果		
示值误差		气体标准物质 $\mu\text{mol/mol}$	报警器示值 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差
重复性(%)				
响应时间(s)		响应时间		响应时间的扩展不确定度
报警功能和报警动作值				
漂移	零点漂移 (%FS)			
	量程漂移 (%FS)			
备注				

附录 C

甲醛气体检测报警器示值误差测量结果

不确定度的评定示例

C.1 校准方法

校准方法如本规范 6.2.4。

C.2 测量模型

报警器示值误差 $\Delta C'$ 的测量模型：

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

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 方差和传播系数

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

测量模型 C.1 的灵敏系数：
$$\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1 \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

则：
$$u_c^2(\Delta C) = u^2(C) + (-1)^2 u^2(C_s)$$

C.4 测量不确定度来源

C.4.1 气体标准物质标准值引入的不确定度。

C.4.2 测量重复性引入的不确定度。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 标准不确定度评定

C.5.1 测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{c})$

测量范围为 $(1 \sim 10) \mu\text{mol/mol}$ 报警器各分别通入 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $5.0 \mu\text{mol/mol}$ 、 $8.0 \mu\text{mol/mol}$ 的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） $\mu\text{mol/mol}$ 的报警器各校准点测量数据

标准物质 ($\mu\text{mol/mol}$)	测量值($\mu\text{mol/mol}$)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
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

各校准点分别按式（C.3）计算实验标准偏差，各校准点相应的标准不确定度可按式（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，取算术平均值作为报警器的示值，故 $n=3$ 。

各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的计算结果见表 C.2。

表 C.2 各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的计算结果

测量范围 ($\mu\text{mol/mol}$)	气体标准物质 ($\mu\text{mol/mol}$)	报警器示值 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

C.5.2 气体标准物质标准值引入的标准不确定度分量 $u(c_s)$

气体标准物质扩展不确定度均为 3.0 %，包含因子 $k=2$ 。则气体标准物质的定值不确定度引入的标准不确定度为：

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

各浓度标准物质引入的标准不确定度 $u(c_s)$ 的计算结果见表 C.3。

表 C.3 各浓度标准物质引入标准不确定度 $u(c_s)$

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

C.6 合成标准不确定度

C.6.1 标准不确定度分量汇总

各标准不确定度分量汇总见表 C.4。

表 C.4 标准不确定度分量汇总表

测量范围	不确定度来源		标准不确定度符号	标准不确定度
(1~10) $\mu\text{mol/mol}$	测量重复性 引入的标准 不确定度	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{c})$	0.006 $\mu\text{mol/mol}$
		5.0 $\mu\text{mol/mol}$		0.014 $\mu\text{mol/mol}$
		8.0 $\mu\text{mol/mol}$		0.013 $\mu\text{mol/mol}$
	标准物质定 值引入的标 准不确定度	2.0 $\mu\text{mol/mol}$	$u(c_s)$	0.03 $\mu\text{mol/mol}$
		5.0 $\mu\text{mol/mol}$		0.08 $\mu\text{mol/mol}$
		8.0 $\mu\text{mol/mol}$		0.12 $\mu\text{mol/mol}$

C.6.2 合成标准不确定度

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 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.121 \mu\text{mol/mol}$

C.7 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，各校准点示值误差的扩展不确定度按式(C.7)计算：

$$U = k \cdot u_c(\Delta c) \quad (\text{C.7})$$

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

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

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

附录 D

甲醛气体检测报警器响应时间测量结果 不确定度的评定示例

D.1 校准方法

校准方法如本规范 6.2.6。

D.2 测量模型

响应时间测量模型：

$$t = t_i \quad (\text{D.1})$$

D.3 测量不确定度来源

- (1) 电子秒表引入的不确定度分量。
- (2) 环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的不确定度分量。

D.4 输入量的标准不确定度评定

D.4.1 电子秒表引入的不确定度分量 $u(t_i)$ 的评定

电子秒表引入的不确定度分量 u 的评定，用 B 类评定。规范要求电子秒表的
最大允许误差 $\pm 0.10 \text{ s/h}$ ，由此引起的标准不确定度 u ，服从均匀分布，为

$$u(t_i) = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.06 \text{ s} \quad (\text{D.2})$$

D.4.2 环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的不确定度分量 $u_2(t_i)$ 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不确定度分量 $u_2(t_i)$
评定，用 A 类评定。重复测量 6 次。具体测量数据列于表 D.1。

表 D.1 响应时间量数据

响应时间/s										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值
25.64	26.19	26.33	26.56	25.48	26.53	25.87	25.93	26.36	25.94	26.08

分别按式(D.3)计算实验标准偏差，

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} = 0.37 \text{ s} \quad (\text{D.3})$$

按本规范实际校准中，响应时间重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值，

故

$$u_2(t_i) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.214s \quad (\text{D.4})$$

D.5 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。

$$u_c(t) = \sqrt{u_1^2(t_i) + u_2^2(t_i)} = 0.22s \quad (\text{D.5})$$

D.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$,则响应时间校准结果的扩展不确定度按式(D.6)计算。

$$U=k \cdot u_c(t)=0.5s, k=2 \quad (\text{D.6})$$
