

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) 047-2021

氟化氢气体检测报警器校准规范

Calibration Specification for Gas Detectors and Alarms of
Hydrogen Fluoride

2021-12-2 发布

2022-4-1 实施

中华人民共和国工业和信息化部发布

氟化氢气体检测报警器

校准规范

JJF (石化) 047-2021

Calibration Specification for Gas

Detectors and Alarms of Hydrogen Fluoride

归口单位： 中国石油和化学工业联合会

主要起草单位： 山东恒量测试科技有限公司

济宁市计量测试所

山东省计量科学研究院

山东斯诺电子有限公司

参加起草单位： 中国兵器工业集团第五三研究所

霍尼韦尔自动化控制（中国）有限公司

山东启源技术服务有限公司

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

本规范主要起草人：

岳宗龙（山东恒量测试科技有限公司）

赵 鑫（济宁市计量测试所）

隋 峰（山东省计量科学研究院）

潘广斌（山东斯诺电子有限公司）

参加起草人：

许 峰（中国兵器工业集团第五三研究所）

李恩华 [霍尼韦尔自动化控制（中国）有限公司]

辛雪梅（山东启源技术服务有限公司）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(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	(5)
7.1 校准记录	(5)
7.2 校准证书	(5)
7.3 不确定度	(5)
8 复校时间间隔	(5)
附录 A 氟化氢气体检测报警器校准记录格式	(7)
附录 B 氟化氢气体检测报警器校准结果格式	(8)
附录 C 示值误差的测量结果不确定度评定示例	(9)
附录 D 响应时间测量结果的不确定度评定示例	(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制定。

本规范的主要参考了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《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》编制而成。

本规范为首次发布。

氟化氢气体检测报警器校准规范

1 范围

本规范适用于量程不大于 $10 \mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢气体检测报警器(以下简称报警器)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

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 《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》

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

报警器主要用于作业场所中氟化氢气体浓度的检测和报警。报警器的检测原理主要有电化学原理和半导体原理等。报警器主要由检测单元、信号处理单元、报警单元、显示单元等部分组成。当报警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。报警器结构组成图如图 1。

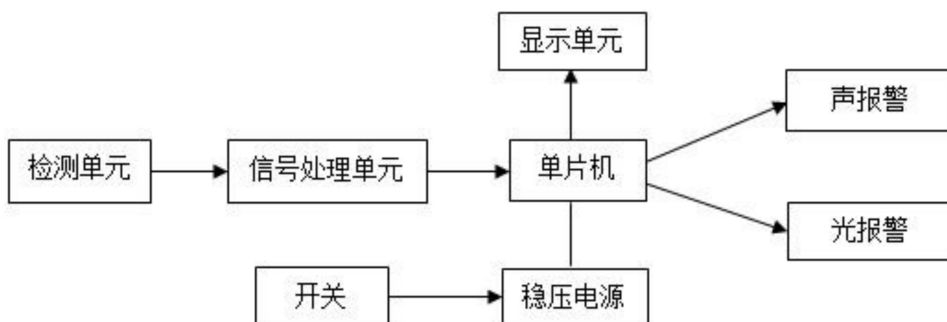


图 1 氟化氢气体检测报警器结构组成图

4 计量特性

具体计量特性见表 1。

表 1 氟化氢气体检测报警器计量特性一览表

序号	项目	技术要求
1	示值误差	MPE: $\pm 2\mu\text{mol/mol}$
2	重复性	不大于 $0.7\mu\text{mol/mol}$
3	响应时间	不大于 120 s
4	漂移	零点漂移: $\pm 2\%FS$; 量程漂移: $\pm 5\%FS$

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度条件

环境温度: (0~40) °C。

5.1.2 湿度条件

相对湿度: 不大于 85 %。

5.1.3 工作环境应无影响报警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 测量标准及其他设备

测量标准及其他设备见表 2。

表 2 氟化氢气体检测报警器校准项目和校准设备

序号	校准项目	设备名称及计量特性
1	示值误差	氮中或空气中氟化氢有证气体标准物质: 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)。
2	重复性	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 %的氧气配置) 或净化后的环境空气。
3	漂移	不锈钢流量计: 测量范围 (0~1.5) L/min, 准确度级别不低于 4 级。 减压阀及气体管路: 应使用不易与氟化氢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。
4	响应时间	电子秒表: 最大允许误差不超过 ± 0.10 s/h。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

氟化氢气体检测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 报警功能检查

报警器的声、光或振动报警应正常。

通入浓度大于报警设定值的气体标准物质，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。

6.2.2 报警器的调整

按照报警器说明书的要求对报警器进行预热，预热稳定后，按图 2 所示连接气体标准物质、流量计和被校报警器。校准吸入式报警器时，必须保证旁通流量计有气体放出。校准扩散式仪器时，应按照报警器使用说明书的要求调节流量。若报警器说明书中没有明确要求，则流量一般控制在 (500 ± 50) mL/min。用零点气体调整报警器的零点，用浓度约为满量程 80 % 的气体标准物质调整报警器的示值（若有需要，则应多次通入浓度约为满量程 80 % 的气体标准物质来调整报警器示值）。

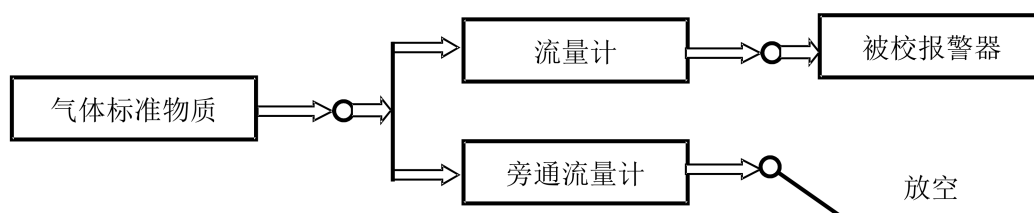


图 2 仪器校准示意图

6.2.3 示值误差测量

依次通入浓度约为满量程 30 %、50 %、80 % 的气体标准物质，待示值稳定后，记录报警器示值，每个浓度点重复测量 3 次，取三次示值的算术平均值 \bar{C} 作为报警器各浓度点的示值，按式 (1) 计算各浓度点的示值误差 ΔC ，结果保留到 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ 。

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

式中： ΔC —示值的绝对误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\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， $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.2.4 重复性测量

通入零点气体使报警器示值回零，通入浓度约为满量程 50 % 的气体标准物质，待示值稳定后，记录报警器示值 C_i 。重复测量 6 次，重复性以单个测量值的标准偏差表示。按式 (2) 计算仪器的重复性 s ，结果保留到 $0.1 \mu\text{mol/mol}$ 。

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

式中： s —单次测量的标准偏差；

C_i —报警器第 i 次测量的示值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{C} —6 次报警器示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

6.2.5 响应时间测量

通入零点气体使报警器示值回零，通入浓度约为满量程 50 % 的气体标准物质，待示值稳定后，读取报警器示值，撤去气体标准物质，待报警器回零后，再通入上述浓度的气体标准物质，同时启动秒表，待报警器显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 次测量值的算术平均值作为报警器的响应时间，结果保留到 0.1 s。

6.2.6 漂移

报警器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体使报警器示值回零，读取稳定示值记为 C_{20} ，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} 。对便携式报警器连续运行 1 h, 每间隔 15 min 通入零点气体读取报警器稳定示值 C_{zi} , 再通入上述气体标准物质读取报警器稳定示值 C_{si} ($i=1,2,3,4$); 固定式报警器连续运行 4 h, 每间隔 1 h 重复上述步骤 1 次。结果保留到 0.1 %FS。

按式(3)计算零点漂移, 取绝对值最大的 ΔZ_i , 作为报警器的零点漂移。

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

按式(4)计算量程漂移, 取绝对值最大的 ΔS_i 作为报警器的量程漂移。

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

式(3)与式(4)中: R —报警器满量程, $\mu\text{mol/mol}$

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

经校准的氟化氢气体检测报警器应出具校准证书, 校准结果应反映在校准证书上。校准证书包括的信息应符合 JJF1071—2010 中 5.12 的要求, 推荐的校准结果格式见附录 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仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸多因素所决定的, 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。

附录 A

氟化氢气体检测报警器校准记录格式

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						
校准前检查										
1. 外观无损伤	是 <input type="checkbox"/>	否 <input type="checkbox"/>								
2. 通电正常	是 <input type="checkbox"/>	否 <input type="checkbox"/>								
3. 报警功能正常	是 <input type="checkbox"/>	否 <input type="checkbox"/>								
校准结果										
项目	1	2	3	平均值	示值误差	扩展不确定度				
1. 示值误差 / $\mu\text{mol/mol}$										
2. 重复性 / $\mu\text{mol/mol}$	1	2	3	4	5	6	平均值 \bar{c}	s		
3. 响应时间 /s	1	2	3	平均值		扩展不确定度				
4. 漂移	时间	0h 0min	1h 15min	2h 30min	3h 45min	4h 60min	ΔZ_{\max}	ΔS_{\max}		
	零点/ $\mu\text{mol/mol}$									
	示值/ $\mu\text{mol/mol}$									
标准器										
名称	编号	证书号	测量范围	有效期	不确定度或准确度等级或最大允许误差					
校准依据										
校准地点				校准日期	年	月	日			
备注										

校准员：

核验员：

附录 B

氟化氢气体检测报警器校准结果格式

证书编号:

校准结果

校准项目		技术要求	校准结果			
示值误差		MPE: ± 2 $\mu\text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值($\mu\text{mol/mol}$)	报警器示值($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差($\mu\text{mol/mol}$)	扩展不确定度($k=2$)
重复性		不大于 $0.7\mu\text{mol/mol}$				
响应时间		不大 120 s	平均值(s)		扩展不确定度($k=2$)	
漂移	零点 漂移	$\pm 2\%FS$				
	量程 漂移	$\pm 5\%FS$				
备注						

附录 C

示值误差的测量结果不确定度评定示例

C.1 校准方法

按照报警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,调整报警器的零点和示值。再分别通入浓度约为满量程 30%、50%、80% 的气体标准物质,待报警器示值稳定后,记录报警器示值,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,作为该报警器的示值误差,结果保留到 0.1 $\mu\text{mol/mol}$ 。

C.2 测量模型

示值误差测量模型如式 (C.1):

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

式中:

ΔC ——示值误差, $\mu\text{mol/mol}$;

\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, $\mu\text{mol/mol}$ 。

方差和灵敏系数

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

$$\text{灵敏系数:} \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1 \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

$$\text{则:} \quad u_c^2(\Delta C) = u^2(\bar{C}) + u^2(C_s) \quad (\text{C. 3})$$

式中:

$u_c(\Delta C)$ ——示值误差的测量不确定度;

$u(\bar{C})$ ——报警器测量重复性引入的不确定度分量;

$u(C_s)$ ——气体标准物质的定值引入的不确定度分量。

C.3 测量不确定度的评定

C.3.1 测量不确定度来源

示值误差测量的标准不确定度来源主要有氟化氢气体标准物质的定值引入的标准不确定度分量 $u(C_s)$ 和报警器的测量重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{C})$ 。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,体现在报警器的测量重复性引入的不确定度分量。

C.3.2 氟化氢气体标准物质的定值引入的标准不确定度分量 $u(C_s)$ 的评定

采用的氟化氢气体标准物质,其定值相对扩展不确定度为 3%,包含因子 $k=2$ 。则气体标准物质的定值引入的标准不确定度为:

$$u(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{C_s \times 3\%}{2} \quad (\text{C. 4})$$

校准点 3.2 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s) = 0.048\mu\text{mol/mol}$;

校准点 5.3 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s) = 0.080\mu\text{mol/mol}$;

校准点 8.1 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s) = 0.12\mu\text{mol/mol}$ 。

C.3.3 报警器的测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{C})$ 的评定

依次通入浓度约为 3.2 $\mu\text{mol/mol}$ 、5.3 $\mu\text{mol/mol}$ 、8.1 $\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢气体标准物质,重复测量 10 次。具体测量数据列于表 C.1。

表 C.1 各校准点测量数据

单位: $\mu\text{mol/mol}$

气体标准物质浓度值	仪器示值									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
3.2	3.6	3.7	3.8	3.5	3.5	3.6	3.8	3.4	3.5	3.7
5.3	5.6	5.7	5.5	5.4	5.7	5.8	5.7	5.6	5.5	5.9
8.1	8.7	8.6	8.5	8.8	8.9	9.0	8.8	8.6	8.7	8.9

各校准点分别按式 (C.5) 计算标准偏差,相应各校准点的标准不确定度可按式

(C.6) 计算

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{10-1}} \quad (\text{C. 5})$$

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C. 6})$$

注：本规范规定，每个校准点重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值，故 $n=3$ 。

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

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

单位： $\mu\text{mol/mol}$

气体标准物质浓度值	仪器示值平均值	s	$u(\bar{C})$
3.2	3.6	0.137	0.080
5.3	5.6	0.151	0.087
8.1	8.8	0.158	0.092

C.4 合成标准不确定度

C.4.1 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 C.3。

表 C.3 标准不确定度一览表

单位： $\mu\text{mol/mol}$

标准不确定度分量		不确定度来源	标准不确定度值
$u(C_s)$	3.2	氟化氢气体标准物质引入的标准不确定度	0.048
	5.3		0.080
	8.1		0.12
$u(\bar{C})$	3.2	测量重复性引入的标准不确定度	0.080
	5.3		0.087
	8.1		0.092

C.4.2 合成标准不确定度

由测量模型，合成标准不确定度 $u_c(\Delta C)$ 可按(C.7)计算。

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{u^2(\bar{C}) + u^2(C_s)} \quad (\text{C.7})$$

校准点 3.2 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.10\mu\text{mol/mol}$;

校准点 5.3 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.12\mu\text{mol/mol}$;

校准点 8.1 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = 0.16\mu\text{mol/mol}$ 。

C.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式(C.8)计算：

$$U = k \cdot u_c(\Delta C) \quad (\text{C.8})$$

校准点 3.2 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.2\mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 5.3 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.3\mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 8.1 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.4\mu\text{mol/mol}$, $k=2$ 。

附录 D

响应时间测量结果不确定度评定示例

D.1 校准方法

通入零点气体使报警器示值回零, 通入浓度约为满量程 50 % 的气体标准物质, 待示值稳定后, 读取报警器示值, 撤去气体标准物质, 待报警器回零后, 再通入上述浓度的气体标准物质, 同时启动秒表, 待报警器显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 次测量值的算术平均值作为报警器的响应时间, 结果保留到 0.1 s。

D.2 测量模型

响应时间测量模型如式 (D.1):

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

式中:

Δt —— 响应时间, s;

\bar{t} —— 3 次示值的算术平均值, s。

D.3 测量不确定度的评定

D.3.1 测量不确定度来源

响应时间测量结果的不确定度由测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{t})$ 和电子秒表最大允许误差引入的标准不确定度分量 $u(t_s)$ 。

D.3.2 测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{t})$

通入浓度约为 5.3 $\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢标准气体, 用秒表测量响应时间, 重复测量 10 次。具体测量数据列于表 D.1。

表 D.1 重复测量 10 次的结果

单位: s

气体标准物质浓度值	响应时间									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

5.3 μmol/mol	51.8	52.6	50.6	51.3	50.4	52.1	51.8	51.7	50.7	52.4
-----------------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

其算术平均值为:

$$\bar{t} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} t_i = 51.5 \quad (\text{D. 2})$$

采用贝塞尔公式计算单次测量的实验标准偏差 s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (t_i - \bar{t})^2}{10-1}} = 0.77\text{s} \quad (\text{D. 3})$$

式中:

t_i ——第 i 次测量结果, s;

\bar{t} ——10 次测量结果的平均值, s。

实际测量以 3 次测量的算术平均值作为测量结果, 故标准不确定度:

$$u(\bar{t}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 0.45\text{s} \quad (\text{D. 4})$$

D.3.3 电子秒表最大允许误差引入的标准不确定度 $u(t_s)$

电子秒表的最大允许误差为 ± 0.1 s, 区间半宽度为 0.1 s, 假设为矩形分布,

($k_{95} = 1.65$), 则:

$$u(t_s) = \frac{0.1\text{s}}{1.65} = 0.06\text{s} \quad (\text{D. 5})$$

D.3.4 标准不确定度分量表

标准不确定度分量见表 D.2。

表 D.2 标准不确定度分量表

单位: s

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度值
$u(\bar{t})$	测量重复性引入的不确定度	0.45
$u(t_s)$	电子秒表最大允许误差引入的不确定度	0.06

D.4 合成标准不确定度

$$u_c = \sqrt{u(\bar{t})^2 + u(t_s)^2} = \sqrt{0.45^2 + 0.06^2} = 0.46s \quad (\text{D. 6})$$

D.5 扩展不确定度

$$U = ku_c = 2 \times 0.46s = 1.0s \quad (k=2) \quad (\text{D. 7})$$
