

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

热导式气体分析仪校准规范

Calibration Specification of Thermal Conductivity Gas Analyzers

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

热导式气体分析仪校准规范

Calibration Specification of Thermal

Conductivity Gas Analyzers

JJFxxxx-xxxx

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：上海市计量测试技术研究院

中国测试技术研究院

广州计量测试研究院

参加起草单位：上海英盛分析仪器有限公司

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人： 陈 岚 （上海市计量测试技术研究院）

刘 庆 （中国测试技术研究院）

何 欣 （广州计量测试研究院）

参加起草人： 张 昕 （上海市计量测试技术研究院）

刘文兵 （上海英盛分析仪器有限公司）

陈 炜 （上海市计量测试技术研究院）

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 测量标准及其他设备	(2)
6 校准项目和校准方法	(3)
6.1 分析仪的调整	(3)
6.2 示值误差	(3)
6.3 重复性	(4)
6.4 响应时间	(4)
6.5 气密性	(4)
6.6 漂移	(4)
7 校准结果表达	(5)
8 复校时间间隔	(6)
附录 A 热导式气体分析仪校准记录(推荐)	(7)
附录 B 校准证书内页格式(推荐)	(8)
附录 C 热导式气体分析仪示值误差的测量不确定度评定示例	(9)

引 言

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》共同构成支撑本规范编写工作的基础性系列规范。

本规范的制定参考了JB/T 6207—1992《氢分析器技术条件》等技术法规。

本规范代替JJG 663—1990《热导式氢分析器》。

本规范为首次发布。

热导式气体分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于热导式氢分析仪、热导式氩分析仪、热导式氮分析仪的校准，其它热导式气体分析仪可参照本规范进行校准。

2 引用文件

本规范无引用文件。

3 概述

热导式气体分析仪（以下简称分析仪）主要用于检测工业生产过程中的二元混合气体中氢、氮、氩等气体的浓度，通常由检测单元、信号处理单元、显示单元等组成，检测原理是基于被检测气体与参比气体具有不同的导热率及混合气体的导热率随其组分含量变化而不同的这一物理特性，通过测定气体的导热率可以确定被测气体的含量，并以浓度值显示出来。

按照使用方式可以分为固定式和便携式，按照采样方式可分为扩散式和正压输送式。

4 计量特性

分析仪的计量性能见表 1。

表 1 计量性能

项目		计量性能	
示值误差	二级		$\pm 2\%FS$
	三级		$\pm 3\%FS$
	五级		$\pm 5\%FS$
重复性	二级		$\leq 1.0\%$
	三级		$\leq 1.5\%$
	五级		$\leq 2.0\%$
响应时间	正压输送式		$\leq 30\text{ s}$
	扩散式		$\leq 60\text{ s}$
气密性		仪器试验压力不低于 15 kPa，15 min 内压力变化不大于试验压力的 2%。	
漂移	零点漂移 量程漂移	二级	$\leq 1.0\%FS$
		三级	$\leq 1.5\%FS$
		五级	$\leq 2.0\%FS$

注：以上各项指标不是用于合格性判别，仅作参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(5~40) °C。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 工作环境应无影响分析仪正常工作的电磁场及干扰气体，应保持通风并采取安全措施。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 气体标准物质

应采用与被测气体和参比气体成份相同的有证气体标准物质，气体标准物质的相对扩展不确定度见表 2；当采用气体稀释装置时，稀释后标准气体浓度的相对扩展不确定度应满足表 2 要求。

表 2 气体标准物质的相对扩展不确定度

仪器级别	相对扩展不确定度
二级	≤1.0% ($k=2$)
三级	≤1.5% ($k=2$)
五级	≤2.0% ($k=2$)

5.2.2 零点气体

测量下限从零开始：采用纯度不低于 99.999% 的氮气或惰性气体。

测量下限不从零开始：采用浓度为测量下限值的混合气体标准物质。

测量下限不从零开始，同时具有反刻度校准功能的分析仪，应按照使用说明书的要求，选用相应浓度的零点气体。

5.2.3 电子秒表

1 h，最大允许误差±0.10 s。

5.2.4 流量计

测量范围：(0~1.5) L/min，准确度级别不低于 4.0 级。

5.2.5 压力表

测量范围：(0~100) kPa，准确度级别不低于 0.5 级。

5.2.6 减压阀、气体管路

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和安全性的管路材料。

6 校准项目和校准方法

6.1 分析仪的调整

按照分析仪使用说明书的要求对分析仪进行预热，预热稳定后按图1所示连接，按照分析仪使用说明书的要求调节流量。若说明书中没有明确要求，则流量一般调节至 (500 ± 20) mL/min。

测量下限从零开始：采用纯度不低于99.999%的氮气或参比气体调整分析仪的零点，浓度为测量上限(90~100)%的气体标准物质调整分析仪的量程。

测量下限不从零开始：采用浓度为测量下限的气体标准物质调整分析仪的零点，浓度为测量上限(90~100)%的气体标准物质调整分析仪的量程。

测量下限不从零开始，同时具有反刻度校准功能的分析仪，应按照说明书的要求，选用相应浓度的零点、量程气体校准分析仪的零点和量程。

注：反刻度是指测量或标定某一设备时，用于表示数据的刻度线与传统的刻度线相反的一种数据表示方式。

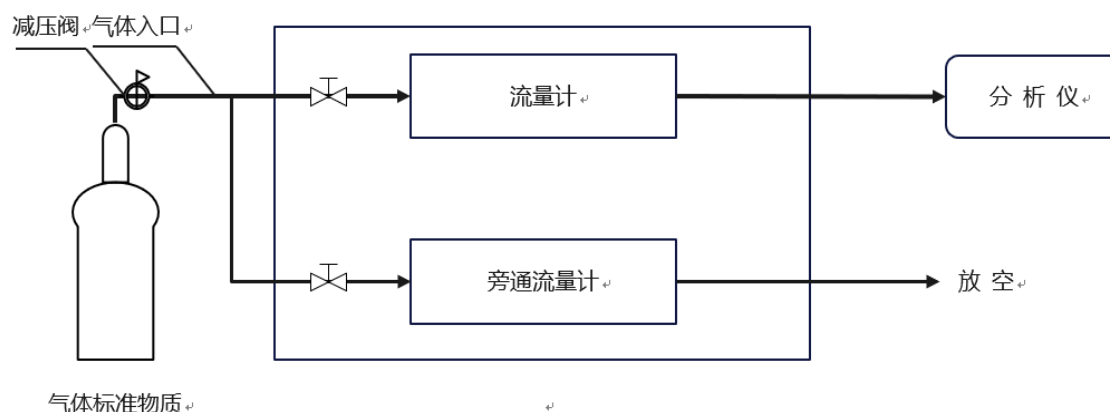


图1 校准连接示意图

6.2 示值误差

若测量下限从零开始，依次通入浓度约为量程20%，50%和测量上限(90~100)%的气体标准物质，若测量下限不从零开始，依次通入浓度约为测量下限，量程50%（此浓度值要加上测量下限值）和测量上限(90~100)%的气体标准物质，待分析仪的读数稳定后记录示值。然后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次测量的算术平均值作为各浓度点的示值。按式(1)计算分析仪各点的示值误差 Δx 。

$$\Delta x = \frac{\bar{x} - x_s}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

Δx ——引用误差，%FS；

\bar{x} ——3次测量的算术平均值，mol/mol；

x_s ——气体标准物质浓度值，mol/mol。

R ——量程，mol/mol。

6.3 重复性

通入浓度约为量程 50%（此浓度值要加上测量下限值）的气体标准物质，待分析仪的读数稳定后记录示值。然后通入零点气体使分析仪的示值回零，再通入上述浓度的气体标准物质。重复测量 6 次，重复性以单个测得值的相对标准偏差 s_r 表示。按式（2）计算分析仪的重复性。

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

式中：

x_i ——第 i 次测量的测得值，mol/mol；

\bar{x} —— n 次测量的算术平均值，mol/mol；

n ——测量次数。

6.4 响应时间

通入零点气体使分析仪的示值稳定后，通入浓度约为量程 50%（此浓度值要加上测量下限值）的气体标准物质，读取稳定后的示值；然后通入零点气体使分析仪的示值稳定后，再通入上述浓度的气体标准物质，同时用秒表记录从通入气体标准物质瞬时起到分析仪显示稳定值 90% 时的时间。重复测量 3 次，取 3 次测量的算术平均值作为分析仪的响应时间。

6.5 气密性（限氢分析仪）

分析仪的出口端连接压力表的入口端，分析仪的入口端通入零点气体，使压力不低于 15 kPa 后密封分析仪的入口端，5 min 后记录压力表的示值同时开始计时，保持 15 min 后，记录压力表的示值，并按式（3）计算。

$$P = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

P ——压力变化率；

P_1 —计时开始时的压力值，kPa；

P_2 —计时结束时的压力值，kPa。

6.6 漂移（限固定式分析仪）

固定式分析仪的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体，待读数稳定后记录分析仪的示值 x_{z0} ，再通入浓度约为测量上限（90～100）%的气体标准物质，待读数稳定后，记录分析仪的示值 x_{s0} 。撤去气体标准物质，通入零点气体，待分析仪的示值稳定后撤去零点气体。固定式分析仪连续运行6 h，每间隔1 h重复上述步骤一次，分别记录通入零点气体稳定后的示值 x_{zi} 和通入浓度约为测量上限（90～100）%的气体标准物质稳定后的示值 x_{si} （ $i=1, 2, 3, 4, 5, 6$ ）。

按式（4）计算零点漂移 Δz ，取绝对值最大的 Δz_i 作为分析仪的零点漂移。

$$\Delta z_i = \frac{x_{zi} - x_{z0}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

按式（5）计算量程漂移 Δs ，取绝对值最大的 Δs_i 作为分析仪的量程漂移。

$$\Delta s_i = \frac{(x_{si} - x_{zi}) - (x_{s0} - x_{z0})}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

R —量程，mol/mol。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映，校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“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、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。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定的，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，复校时间间隔建议不超过 1 年。

附录 A

热导式气体分析仪校准原始记录（推荐）

送校单位：_____ 记录编号：_____

仪器名称：_____ 制造厂商：_____

仪器型号：_____ 仪器编号：_____ 测量范围：_____

温度：_____℃ 相对湿度：_____% 校准地点：_____

校准依据：_____ 备注：_____

校准使用的主要设备：

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	有效期至

1 示值误差

气体标准物质浓度值 mol/mol	示值 mol/mol			平均值 mol/mol	示值误差
	1	2	3		

2 响应时间

气体标准物质浓度值 mol/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 mol/mol	示值 mol/mol						平均值 mol/mol	重复性
	1	2	3	4	5	6		

4 气密性

试验压力值 /kPa	压力显示值 /kPa	压力变化率

5 漂移

时间	0 h	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	零点漂移	量程漂移
零点 mol/mol									
示值 mol/mol									

示值误差校准结果的扩展不确定度：

校准员：_____ 核验员：_____ 校准日期：_____

附录 B

校准证书内页格式（推荐）

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	仪器示值	示值误差
重复性			
响应时间			
气密性			
零点漂移			
量程漂移			

示值误差校准结果的扩展不确定度：

附录 C

热导式气体分析仪示值误差的测量不确定度评定示例

C.1 测量条件及测量方法

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：氮中氢气体标准物质，相对扩展不确定度 2%， $k=2$ 。

C.1.3 被校检测仪：以热导式氢分析仪，最大允许误差为 $\pm 5\%FS$ ，测量范围 $(0\sim 100)\times 10^{-2}\text{mol/mol}$ 为例。

C.1.4 测量方法：按照分析仪使用说明书中的要求，分析仪预热稳定后，分别通入零点气体和测量上限 $(90\sim 100)\%$ 的气体标准物质，调整分析仪的零点和量程。然后依次通入浓度约为量程 20%、50%、测量上限 $(90\sim 100)\%$ 的气体标准物质，待分析仪的读数稳定后记录示值。然后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，3 次测量的算术平均值与气体标准物质浓度值的差值为该分析仪的示值误差。

C.2 测量模型

示值误差测量模型：

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

式中：

Δx ——示值误差，mol/mol；

\bar{x} ——3 次测量的算术平均值，mol/mol；

x_s ——气体标准浓度值，mol/mol。

C.3 测量不确定度来源

C.3.1 测量标准引入的不确定度。

C.3.2 测量重复性引入的不确定度。环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校检测仪等各种随机因素，体现在测量重复性中。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 测量标准即气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

根据校准规范，气体标准物质的相对扩展不确定度不大于 2%，包含因子 $k=2$ 。以气体标准物质的相对扩展不确定度等于 2%为例，气体标准物质定值引入的标准不确定度为：

$$u(x_s) = \frac{x_s \times 2\%}{2} \quad (C.2)$$

各校准点气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(x_s)$ 计算结果见表 C.1。

表 C.1 各校准点气体标准物质定值引入的标准不确定度 $u(x_s)$

测量范围 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	标准气体浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$u(x_s)$ $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$
(0~100)	20.1	0.201
	50.0	0.500
	90.01	0.900

C.4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$

对于测量范围为 $(0 \sim 100) \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ 的分析仪，依次通入浓度约为 $20 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ 、 $50 \times 10^{-2} \text{mol/mol}$ 、测量上限 $(90 \sim 100)\%$ 的氮中氢气体标准物质，重复测量 10 次。各校准点测量结果见表 C.2。

表 C.2 各校准点测量结果

测量范围 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	气体标准物质 浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	示值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(0~100)	20.1	19.98	19.97	19.96	19.99	19.98	19.97	20.00	19.98	19.96	19.97
	50.0	47.47	47.52	47.62	47.47	47.56	47.54	47.58	47.61	47.68	47.64
	90.01	89.99	89.98	89.99	89.89	89.86	89.96	89.88	89.98	89.96	89.86

各校准点分别按式 (C.3) 计算实验标准偏差 s ，各校准点相应的标准不确定度可按式 (C.4) 计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (x_i - \bar{x})^2}{10-1}} \quad (C.3)$$

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (C.4)$$

注：实际校准时，每个校准点重复测量 3 次，取 3 次测量的算术平均值作为检测仪示值，故 $n=3$ 。

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

表 C.3 各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{x})$

测量范围 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	气体标准物质浓度值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	平均值 $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	s $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$	$u(\bar{x})$ $\times 10^{-2} \text{mol/mol}$
(0~100)	20.1	19.976	0.012649	0.0073029

	50.0	47.569	0.070467	0.040684
	90.01	89.935	0.055428	0.032002

C.5 合成标准不确定度

C.5.1 标准不确定度分量汇总表

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 ×10 ⁻² mol/mol	不确定度来源	气体标准物质浓度值 ×10 ⁻² mol/mol	标准不确定度 分量	标准不确定度值 ×10 ⁻² mol/mol
(0~100)	标准气体定值引入 的标准不确定度	20.1	$u(x_s)$	0.201
		50.0		0.500
		90.01		0.900
	测量重复性引入的 标准不确定度	20.1	$u(\bar{x})$	0.007
		50.0		0.041
		90.01		0.032

C.5.2 合成标准不确定度

根据测量模型，各输入量的不确定度彼此不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta x) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{x}) + c_2^2 u^2(x_s)}$$

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{x}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta x}{\partial x_s} = -1$$

则：
$$u_c(\Delta x) = \sqrt{u^2(\bar{x}) + u^2(x_s)} \quad (C.5)$$

测量范围(0~100)×10⁻²mol/mol:

校准点 20.1×10⁻²mol/mol: $u_c=0.2011 \times 10^{-2}$ mol/mol

校准点 50.0×10⁻²mol/mol: $u_c=0.5017 \times 10^{-2}$ mol/mol

校准点 90.01×10⁻²mol/mol: $u_c=0.9006 \times 10^{-2}$ mol/mol

C.6 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.6)计算：

$$U = k \times u_c \quad (C.6)$$

测量范围(0~100)×10⁻²mol/mol:

校准点 20.1×10⁻²mol/mol: $U=0.41 \times 10^{-2}$ mol/mol, $k=2$

校准点 50.0×10⁻²mol/mol: $U=1.1 \times 10^{-2}$ mol/mol, $k=2$

校准点 90.01×10⁻²mol/mol: $U=1.9 \times 10^{-2}$ mol/mol, $k=2$