

ICS 17.020
M 7453

T/JNM

济南计量测试学会团体标准

T/JNM-0006-2024

微量氢气检测报警仪校准方法

Calibration specification for trace hydrogen detection and alarm instrument

(发布稿)

2024-08-30

发布

2024-08-31

实施

济南计量测试学会 发布

目 录

前言.....	I
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 概述.....	1
4 计量性能要求.....	1
5 校准条件.....	2
6 校准项目和校准方法.....	2
6.1 外观及功能性检查	2
6.2 示值误差	2
6.3 报警功能	3
6.4 响应时间	3
6.5 重复性	3
6.6 漂移	4
7 校准结果.....	4
8 复校时间间隔.....	5
附录 A(资料性附录) 微量氢气检测报警仪测量结果的不确定度评定示例	6

前 言

本标准按 GB/T 1.1-2020 给出的规则起草。

本标准由济南市计量检定测试院提出。

本标准由济南计量测试学会归口。

本标准起草单位：济南市计量检定测试院、山东多瑞电子科技有限公司、济南本安科技发展有限公司、济南瑞安电子有限公司、山东赛克赛斯氢能源有限公司、山东德瑞克仪器股份有限公司、齐鲁氢能（山东）发展有限公司、齐鲁工业大学。

主要起草人：张文帅、艾贻霞、张泽琪、朱海渤、孟浩洋、孟宪超、张磊、李彦闰、李秀珍、马磊、贺海涛、郝群一、弓剑锋、刘功、张敏、亓正涛、李嘉、张永海、赵延昆、宋振、齐云江、王鹏、李杰先、丁孝涛、于平、马振怀、王亚彬、张国华、崔聪、蔡源廷、魏伟。

微量氢气检测报警仪校准方法

1 范围

本标准适用于测量范围不大于 3000 $\mu\text{mol/mol}$ 的微量氢气检测报警仪（以下简称仪器）的校准。

2 引用文件

本标准引用了下列文件：

GB12358 作业场所环境气体检测报警仪 通用技术要求

GB16808 可燃气体报警控制器

GB/T29126 燃料电池电动汽车 车载氢系统 试验方法

JJG 693-2011 可燃气体检测报警器

JJF 1059.1-2012 测量不确定度评定与表示

DT37/T4073-2020 车用加氢站运营管理规范

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

仪器主要用于氢能应用场景下氢气浓度检测，包括储氢室、氢燃料电池检测、车载氢系统等对于氢气检测灵敏度高，氢气含量低的场景。通常采用电化学原理等，电化学气体传感器是通过把测量其他在电极处氧化或还原而测得电流数值，通过检测不同状态下的电流来检测气体浓度，主要可分为原电池式、可控电位电解式、电量式和离子电极式。

仪器主要由检测原件、放大电路、报警系统。显示装置等组成。

4 计量性能要求

4.1 示值误差

不超过 $\pm 5\%FS$ 。

4.2 报警功能

具备报警功能的仪器，在其测量范围内具备报警设定值，当仪器示值达到报警设定值时，应能自动报警，报警动作偏差不大于 20%。

4.3 响应时间

不大于 30s。

4.4 重复性

不大于 2%。

4.5 零点漂移

不大于 $\pm 3\%$ FS。

4.6 量程漂移

不大于 $\pm 2\%$ FS。

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： $\leq 85\%$ ；

5.1.3 通风良好，无被测干扰气体。

5.2 测量标准及其它设备

5.2.1 气体标准物质

氮气中氢气体标准物质，其相对扩展不确定度应不大于 2.0%， $k=2$ 。也可采用标准气体稀释装置稀释高浓度的气体标准物质，稀释装置的流量不确定度不大于 0.5%。

5.2.2 零点气体

清洁空气或氮气（氮气纯度不低于 99.99%）。

5.2.3 流量控制器

流量范围不小于 500mL/min，流量计的准确度等级不低于 4 级。

5.2.4 秒表

分度值不大于 0.1s，最大允许误差 MPE： $\pm 0.5\text{s/d}$ 。

5.2.5 减压阀和气路

使用与气体标准物质钢瓶配套的减压阀；减压阀、管路材质对被测气体应无吸附及化学反应。

5.2.6 标定罩

扩散式仪器应有专用标定罩。

6 校准项目和校准方法

6.1 外观及功能性检查

6.1.1 仪器名称、型号、制造厂名称、出厂时间、编号、测量范围、防爆标识等应齐全、清楚。

6.1.2 仪器应连接可靠，各旋钮或按键应能正常操作和控制。

6.1.3 仪器通电后，仪器应能正常工作，显示部分应清晰完整。

6.2 示值误差

仪器通电预热稳定后，根据被校仪器的采样方式选择合适的流量控制器，对于扩散式仪器根据仪器使用要求控制所需要的流量，对于吸入式仪器保证流量控制器的旁通流量计有气体排出。首先通入零点气体和约为满量程 80%的气体标准物质，校准仪器的零点和量程。然后通入约为满量程 20%、50%、80%的气体标准物质，记录仪器稳定示值，每点重复测量三次，按公式（1）计算每点 δ ，取绝

对值最大的 δ 为示值误差。

$$\delta = \frac{\bar{C} - C_0}{R} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

\bar{C} ——仪器示值的算数平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

C_0 ——通入仪器气体标准物质的浓度值, $\mu\text{mol/mol}$;

R ——仪器满量程, $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.3 报警功能

对于有声光报警功能的仪器, 通入约为报警点 1.5 倍的气体标准物质, 控制好气体流速, 使仪器出现报警动作, 观察仪器的报警功能是否正常, 报警动作值与铭牌或说明书要求是否一致, 重复测量三次, 记录实测报警动作值, 按公式 (2) 计算报警偏差。

$$\Delta = \frac{V_i - V_0}{V_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_i ——第 i 次测量的报警动作值, $\mu\text{mol/mol}$;

V_0 ——铭牌或说明书显示的报警值, $\mu\text{mol/mol}$;

Δ ——报警动作偏差, %。

6.4 响应时间

仪器经预热稳定后, 用零点校准气校准仪器零点后, 通入浓度约为满量程 50% 左右的气体标准物质, 读取稳定数值后, 撤去标准气, 使仪器显示为零。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仪器显示稳定值的 90% 时的时间, 即为仪器的响应时间。重复上述步骤 3 次, 取算数平均值为仪器的响应时间。

6.5 重复性

仪器预热稳定后, 通入约为满量程 50% 的气体标准物质, 记录仪器稳定示值 C_i , 撤去气体标准物质, 在相同条件下重复上述操作 6 次, 按公式 (3) 计算仪器的相对实验标准偏差作为重复性:

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C})^2}{5}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

s_r ——单次测量的相对标准偏差, %;

\bar{C} ——6次测量的平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_i ——第*i*次的测量值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.6 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体至仪器示值稳定后，记录仪器显示值 Z_0 ，然后通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，待读数稳定后，记录仪器示值 S_0 ，撤去标准气体，便携式仪器连续运行 1h，每间隔 10 min 重复上述步骤一次。固定式仪器连续运行 6h，每间隔 1h 重复上述步骤一次，同时记录仪器显示值 Z_i 及 S_i ($i=1, 2, 3, 4, 5, 6$)，按式 (4) 计算零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{Z_i - Z_0}{R} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

取绝对值最大的 ΔZ_i ，作为仪器的零点漂移。

按式 (5) 计算量程漂移：

$$\Delta S_i = \frac{(S_i - Z_i) - (S_0 - Z_0)}{R} \quad \dots\dots\dots (5)$$

取绝对值最大的 ΔS_i ，作为仪器的量程漂移。

7 校准结果

校准结果应在校准证书上反映，校准证书至少应包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室校准的地址不同）；
- 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；
- h) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- i) 校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- l) 对校准规范的偏离的说明；
- m) 校准证书或者校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

o) 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

建议复校时间间隔不超过 12 个月。

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，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

全国团体标准信息平台

附录 A

(资料性附录)

微量氢气检测报警仪测量结果的不确定度评定示例

A.1 概述

A.1.1 校准方法：按照本标准方法对仪器进行校准。

A.1.2 环境条件：符合本标准方法规定的环境条件。

A.1.3 测量标准：氮中氢气体标准物质，其相对扩展不确定度应不大于 2%， $k=2$ 。A.1.4 被校仪器：低浓度氢气检测仪，测量范围：(0~2000) $\mu\text{mol/mol}$ 。

A.1.5 测量方法：按照仪器使用说明书中要求的流量，分别通入零点气体和满量程 80%左右的气体标准物质，校准仪器的零点和量程。再分别通入浓度约为测量上限 20%、50%、80%的气体标准物质，待仪器示值稳定后，记录仪器示值，重复测量 3 次，3 次的算数平均值与气体标准物质浓度值的差值为该仪器的示值误差。

A.2 测量模型

$$\delta = \frac{\bar{C} - C_0}{R} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (\text{A-1})$$

式中：

 \bar{C} ——仪器示值的算数平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ； C_0 ——通入仪器气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ ； R ——仪器满量程， $\mu\text{mol/mol}$ 。

A.3 不确定度来源

A.3.1 氮中氢气体标准物质的定值不确定度 $u(C_s)$ 。A.3.2 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{C})$ 。

A.4 标准不确定度评定

A.4.1 氮中氢气体标准物质的定值不确定度 $u(C_s)$ 的评定

采用的氮中氢气体标准物质，其定值相对扩展不确定度为 2%， $k=2$ 。则气体标准物质的定值不确定度引入的标准不确定度 $u(C_s)$ 为：

$$u(C_s) = \frac{\alpha}{k} = \frac{C_s \times 2\%}{2} \quad \dots\dots\dots (\text{A-2})$$

$$\text{校准点 } 403 \mu\text{mol/mol}: u(C_s) = \frac{403 \times 2\%}{2} = 4.03 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 1020 \mu\text{mol/mol}: u(C_s) = \frac{1020 \times 2\%}{2} = 10.2 \mu\text{mol/mol}$$

$$\text{校准点 } 1619\mu\text{mol/mol: } u(C_s) = \frac{1619 \times 2\%}{2} = 16.19 \mu\text{mol/mol}$$

A.4.2 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{C})$

仪器依次通入浓度为 403 $\mu\text{mol/mol}$ 、1020 $\mu\text{mol/mol}$ 、1619 $\mu\text{mol/mol}$ 的氮中氢气体标准物质，各校准点重复测量 10 次，具体测量数据列入表 A.1。

表 A.1 各校准点测量数据 $\mu\text{mol/mol}$

标准值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
403	405	407	408	404	407	406	407	405	407	403
1020	1024	1027	1024	1023	1027	1024	1022	1025	1027	1025
1619	1622	1625	1625	1621	1618	1622	1625	1624	1621	1619

各校准点分别按式 (A-3) 计算标准偏差，本规范规定每个校准点重复测量 3 次，取算数平均值作为仪器示值，故 $n=3$ ，相应各校准点的标准不确定度 $u(\bar{C})$ 可按式 (A-4) 计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{9}} \quad \text{----- (A-3)}$$

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad \text{..... (A-4)}$$

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

表 A.2 各校准点标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的计算结果 $\mu\text{mol/mol}$

标准值	平均值	s	$u(\bar{C})$
403	405.9	1.6	1.0
1020	1024.8	1.8	1.1
1619	1622.2	2.6	1.5

A.5 合成标准不确定度的评定

A.5.1 标准不确定度汇总于表 A.3。

表 A.3 标准不确定度一览表 $\mu\text{mol/mol}$

标准不确定度分量符号	不确定度来源		标准不确定度值
$u(C_s)$	403	氮中氢气体标准物质引入的不确定度	4.03
	1020		10.2
	1619		16.19
$u(\bar{C})$	403	测量重复性引入的不确定度	1.0
	1020		1.1
	1619		1.5

A.5.2 合成标准不确定度 $u_c(\Delta C)$ 计算

由于 $u(C_s)$ 与 $u(C)$ 互不相关，所以合成标准不确定度 $u_c(\Delta C)$ 可以按式 (A-5) 计算。

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c^2(\bar{C})u^2(\bar{C}) + c^2(C_s)u^2(C_s)} \quad \text{----- (A-5)}$$

各校准点的合成标准不确定度 $u_c(\Delta C)$ 按式 (A-5) 计算结果如下：

校准点 403 $\mu\text{mol/mol}$ ， $u_c(\Delta C) = \sqrt{4.03^2 + 1.0^2} = 4.2 \mu\text{mol/mol}$

校准点 1020 $\mu\text{mol/mol}$ ， $u_c(\Delta C) = \sqrt{10.2^2 + 1.1^2} = 10.3 \mu\text{mol/mol}$

校准点 1619 $\mu\text{mol/mol}$ ， $u_c(\Delta C) = \sqrt{16.19^2 + 1.5^2} = 16.3 \mu\text{mol/mol}$

A-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 (A-6) 计算：

$$U = k \cdot u_c(\Delta C) \quad \text{..... (A-6)}$$

校准点 403 $\mu\text{mol/mol}$ ， $U = 2 \cdot u_c(\Delta C) = 9 \mu\text{mol/mol}$

校准点 1020 $\mu\text{mol/mol}$ ， $U = 2 \cdot u_c(\Delta C) = 21 \mu\text{mol/mol}$

校准点 1619 $\mu\text{mol/mol}$ ， $U = 2 \cdot u_c(\Delta C) = 33 \mu\text{mol/mol}$
