

中华人民共和国国家计量技术规范

## JJF XXXX-XXXX

天然气在线硫化氢气体检测仪校准规范

**Calibration Specification for**

**Natural Gas On-line Hydrogen Sulfide Analyzers**

（送审稿）

**XXXX-XX-XX发布 XXXX-XX-XX实施**

国家市场监督管理总局发 布

**天然气在线硫化氢气体检测仪**JJFXXXX-XXXX

**校准规范**

**Calibration Specification for**

**Natural Gas On-line Hydrogen Sulfide Analyzers**

归 口 单 位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公

司天然气研究院

参加起草单位：江苏省计量科学研究院

广州计量检测技术研究院

北京市燃气集团有限责任公司

国家石油天然气管网集团有限公司西气东输分

公司

本规范委托全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人**：**

吴 海 (中国计量科学研究院)

曾文平 (中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公

司天然气研究院)

黄 鹏（中国计量科学研究院）

参加起草人：

宋栋梁（江苏省计量科学研究院）

黄建林（广州计量检测技术研究院）

王欣玮 (北京市燃气集团有限责任公司)

宋超凡 (国家石油天然气管网集团有限公司西气东输分

公司)

# 目 录

[引 言 II](#_Toc101442454)

[1 范围 1](#_Toc101442455)

[2 概述 1](#_Toc101442456)

[3 计量特性 1](#_Toc101442457)

[4 校准条件 2](#_Toc101442459)

[5 校准项目和校准方法 2](#_Toc101442460)

[5.1 外观和通电检查 2](#_Toc101442461)

[5.2 气路连接 2](#_Toc101442462)

[5.3 示值误差 2](#_Toc101442463)

[5.4 重复性 3](#_Toc101442464)

[5.5 漂移 3](#_Toc101442465)

[5.6 分析周期 3](#_Toc101442466)

[6 校准结果的表达 4](#_Toc101442469)

[7 复校时间间隔 4](#_Toc101442470)

[附录A 原始记录格式 5](#_Toc101442471)

[附录B 证书内页格式 7](#_Toc101442473)

[附录C 示值误差不确定度评定 8](#_Toc101442474)

引 言

本规范以JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1059.1《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行制定。制定中参考了GB12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》、GB 17820-2018《天然气》、以及GB/T 18603-2014《天然气计量系统技术要求》等文件规定的术语和方法。

本规范为首次发布。

**天然气在线硫化氢气体检测仪校准规范**

# 1 范围

本规范适用于测量范围不超过100µmol/mol或150mg/m3的天然气在线硫化氢气体检测仪（以下简称仪器）校准。仪器的检测原理通常包括乙酸铅反应速率法和吸收光谱法，其他检测原理的仪器可参照本规范进行校准。

# 2 概述

天然气在线硫化氢气体检测仪主要用于管输天然气中硫化氢含量的在线检测，其检测原理主要包括乙酸铅反应速率法和吸收光谱法等。仪器通常由样品预处理单元、检测单元、信号处理单元、数据显示和传输单元等部分组成。

乙酸铅反应速率法仪器中，气体样品以恒定流量加湿后流经乙酸铅纸带，样品中硫化氢与乙酸铅反应生成硫化铅，纸带上产生棕黑色色斑。反应速率和色斑颜色变化速率与样品中硫化氢含量成正比，即通过光电检测色斑产生的信号测定硫化氢含量。

吸收光谱法仪器中，气体样品以恒定流量通过检测室，其中硫化氢组分对特定波长的光产生吸收，吸光度与被测样品中硫化氢浓度成正比，即通过测量吸光度获得硫化氢含量。

# 3 计量特性

## 3.1示值误差

示值误差应符合表1的要求。

表1 示值误差要求

|  |  |
| --- | --- |
| 测量范围 | 最大允许误差 |
| 0<x£100 µmol/mol  (0<x£150 mg/m3) | ±2.0 µmol/mol或±5%，满足其一即可  (±2.8mg/m3或±5%，满足其一即可) |

注：括号内数值单位为mg/m3,浓度单位µmol/mol换算为mg/m3时使用的标准参比条件是101.325kPa、20℃；换算系数为1µmol/mol=1.417 mg/m3。

## 3.2重复性

重复性不大于2%。

## 3.3漂移

量程漂移不超过最大允许误差。

## 3.4分析周期

不大于6min。

注：以上各项指标不用于合格性判别，仅供参考。

# 4 校准条件

## 4.1环境条件

4.1.1 环境温度：（5~40）℃。

4.1.2 相对湿度：≤85%。

4.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风和采取安全措施。

## 4.2 测量标准及其他设备

# 4.2.1 气体标准物质

甲烷中硫化氢有证气体标准物质，相对扩展不确定度不大于2%（*k*=2）。

# 4.2.2 零点气体：采用纯度不低于99.999%的氮气或甲烷。

# 4.2.3 减压阀和气体管路：应使用不易与硫化氢气体发生反应或吸附的材质，如不锈钢或聚四氟乙烯。

# 5 校准项目和校准方法

## 5.1 校准前准备

按仪器说明书要求，将零点气体和气体标准物质分别连接到相应的端口，气体的输出压力或流量应符合仪器使用说明书要求。若说明书中没有明确要求，则流量一般控制在(100±10)ml/min。

## 5.2示值误差

仪器通电预热稳定后，分别通入零点气体和仪器满量程75%的气体标准物质调整仪器的零点和示值。依次通入浓度约为满量程25%、50%、75%的气体标准物质进行示值误差校准。

校准时，通入气体标准物质待示值稳定后，记录仪器示值，每个浓度点重复测量不少于6次，取后6次测量数据的算术平均值作为仪器各浓度点的示值。按式(1)计算各浓度点的示值误差和。

(1)

(2)

式中： ——每种浓度6次示值的算术平均值，µmol/mol或mg/m3；

——气体标准物质浓度值，µmol/mol或mg/m3；

## 5.3重复性

以5.2示值误差的测量数据进行重复性计算，取后6次测量数据计算相对标准偏差*s*r。取最大的*s*r作为仪器测量重复性。按式(3)计算仪器的重复性。

(3)

式中： — 仪器第*i*次测量的示值，µmol/mol或mg/m3；

— 仪器示值的算术平均值，µmol/mol或mg/m3；

*n*— 重复测量次数。

## 5.4漂移

仪器通电预热稳定后，分别通入零点气体和仪器满量程75%的气体标准物质调整仪器的零点和示值。然后通入浓度约为满量程75%的气体标准物质，读取稳定示值为*C*S0。对于使用中仪器，应连续运行6h，每间隔3h通入上述同一气体标准物质并记录仪器稳定示值为*C*Si。对于有条件送至实验室校准的仪器，应连续运行24h，分别间隔3h、3h、18h通入上述同一气体标准物质并记录仪器稳定示值为CSi。按(3)式计算量程漂移:

(3)

取绝对值最大的Δ*Si*作为仪器的漂移。

## 5.6分析周期

在正常工作条件下，由仪器自动采样分析，记录仪器从进样开始到报出分析结果的时间，应不超过6min。。

# 6 校准结果的表达

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，如“校准证书”；

b) 实验室名称和地址；

c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；

d) 证书或报告的唯一性标识（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和应用有关时，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) 对校准规范偏离的说明（若有）；

n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期；

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。

# 7 复校时间间隔

仪器的复校时间间隔建议不超过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。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录A

天然气在线硫化氢气体检测仪校准记录

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 委托单位： |  | | |
| 仪器名称： |  | 证书编号： |  |
| 规格型号： |  | 测量范围： |  |
| 制造厂商： |  | 出厂编号： |  |
| 校准地点： |  |  |  |
| 环境温度： |  | 相对湿度： |  |
| 标准参比条件：101.325kPa、20℃ 其他条件： kPa、 ℃ | | | |

1、校准用气体标准物质及主要设备

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 名称 | 编号 | 测量范围 | 不确定度或准确度等级 | 证书编号 | 证书有效期 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

2、示值误差

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准气体浓度值  ( ) | 仪器示值  ( ) | | | 平均值  ( ) | 示值误差 | 相对示值误差 | 校准结果  不确定度 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

3、重复性：

4、漂移

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间 |  |  |  |  |
| 仪器示值( ) |  |  |  |  |
| Δ*S*i ( ) |  |  |  |  |
| 漂移 |  | | | |

5、分析周期

。

校准员：

核验员：

校准日期：

# 附录B

证书内页格式

校准结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准项目 | 校准结果 | | | |
| 一、示值误差 | 标准值 | 仪器示值 | 示值误差 | 不确定度 |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| 二、重复性 |  | | | |
| 三、漂移 |  | | | |
| 四、分析周期 |  | | | |

# 附录C

示值误差的测量结果不确定度评定

C.1概述

C.1.1校准方法: 按照本校准规范对仪器进行校准。

C.1.2环境条件: 符合本校准规范规定的环境条件.

C.1.3测量标准: 甲烷中硫化氢气体标准物质: 标准值为40µmol/mol，不确定度为2%，*k*=2。

C.1.4被校仪器: 天然气在线硫化氢气体检测仪，测量范围: (0~50) µmol/mol

C.2 数学模型

示值误差测量模型：

(C.1)

示值误差测量模型：

(C.2)

*——*示值误差（%）；

——仪器示值的算术平均值，µmol/mol或mg/m3；

——气体标准物质浓度值，µmol/mol或mg/m3；

根据(C.1)和JJF 1059.1，可以获得不确定度计算公式(C.3)。

(C.3)

根据(C.2)和JJF 1059.1，可以获得不确定度计算公式(C.4)。

(C.4)

其中，

*——*示值误差的不确定度；

*——*仪器示值的平均值的标准不确定度；

*——*仪器示值的平均值的相对不确定度；

*——*气体标准物质标准值的标准不确定度；

*——*气体标准物质标准值的相对不确定度；

由于和很相近，近似相等，因此式(C.4)可以进一步简化为(C.5)。

(C.5)

C.3不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有：

C.3.1标准物质的浓度标准值的不确定度；

C.3.2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，体现在仪器测量重复性。

C.4输入量的标准不确定度评定

C.4.1气体标准物质的不确定度引起的相对标准不确定度的评定

采用有证气体标准物质，其相对扩展不确定度为2%，包含因子*k*=2。则相对标准不确定度分量为1%。

C.4.2 输入量的标准不确定度

由环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引入的相对标准不确定度，所以可采用A类评定.

对被校仪器，分别通入浓度为10.0、25.0、40.0（单位µmol/mol）的气体标准物质，连续记录6个数据，分别得到每个校准点测量列, 并按式(C.6)计算各校准点相对标准偏差, 以此作为，各校准点的具体测量数据列于表C.1.

(C.6)

表C.1 各校准点A类评定结果

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准点(µmol/mol) | 重复测量结果（µmol/mol） | | | | | | 平均值  (µmol/mol) | *s*r/ |  |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 10 | 10.2 | 10.3 | 10.1 | 10.0 | 10.2 | 10.3 | 10.2 | 0.47% | 0.29% |
| 25 | 25.5 | 25.3 | 25.8 | 25.8 | 25.4 | 25.3 | 25.5 | 0.37% | 0.11% |
| 40 | 40.9 | 41.2 | 40.8 | 40.5 | 40.9 | 40.7 | 40.8 | 0.23% | 0.07% |

考虑仪器分辨率的影响，最大为µmol/mol，在10µmol/mol测量点的相对不确定度贡献为0.29%。合并重复性和分辨率两个不确定度贡献，获得。

C.4.3标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表C.2

表C.2 标准不确定度一览表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准不确定度分量符号 | 不确定度来源 | 标准不确定度值 |
|  | 硫化氢气体标准物质 | 10µmol/mol: 0.10µmol/mol  25µmol/mol: 0.25µmol/mol  40µmol/mol: 0.40µmol/mol |
|  | 硫化氢气体标准物质 | 1.0% |
|  | 环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引起的不确定度 | 10µmol/mol: 0.055µmol/mol  25µmol/mol: 0.10µmol/mol  40µmol/mol: 0.10µmol/mol |
|  | 环境条件、人员操作和被校仪器等各种随机因素引起的不确定度 | 0.55% |

C.5合成标准不确定度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 校准点(µmol/mol) | (µmol/mol) | (µmol/mol) | (µmol/mol) |
| 10 | 0.10 | 0.055 | 0.11 |
| 25 | 0.25 | 0.10 | 0.27 |
| 40 | 0.40 | 0.10 | 0.41 |

C.6扩展不确定度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 校准点(µmol/mol) | (µmol/mol) | (µmol/mol) |
| 10 | 0.11 | 0.22 |
| 25 | 0.27 | 0.54 |
| 40 | 0.41 | 0.82 |

中华人民共和国

国家计量技术规范

XXXXXXXX校准规范

**JJF**XXXX—XXXX

国家市场监督管理总局发布