

甲醛气体检测仪检定规程

Verification Regulation of
Formaldehyde Gas Analyzer



本规程经国家质量监督检验检疫总局于 2007 年 2 月 28 日批准，并自 2007 年 5 月 28 日起实施。

归 口 单 位：全国环境化学计量技术委员会

起 草 单 位：中国计量科学研究院

本规程委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

甲醛气体检测仪检定规程

1 范围

本规程适用于测量空气中甲醛含量的甲醛气体检测仪（以下简称仪器）的首次检定、后续检定和使用中的检验。

2 概述

仪器的检测原理一般包括电化学传感器原理、半导体气敏传感器原理和化学比色原理。采样方式有吸入式和扩散式两种。仪器主要由采样元件、传感器、电子电路、显示器等组成。被测组分通过传感器转化为电信号，再通过电子电路转化为数字信号显示出甲醛浓度。

3 计量性能要求

3.1 示值误差

示值误差应符合表 1 的规定。

表 1 示值误差

| 测量范围 $c/(\mu\text{mol}/\text{mol})$ | 示值误差限 |
|-------------------------------------|------------|
| $0.01 < c \leq 0.10$ | $\pm 20\%$ |
| $0.10 < c \leq 2.0$ | $\pm 10\%$ |

3.2 重复性

相对标准偏差应不大于 5%。

3.3 响应时间

对吸入式采样方式的仪器，响应时间不大于 90 s；对扩散式采样方式的仪器，响应时间不大于 180 s。

3.4 稳定性

3.4.1 零点漂移

连续运行 2 h，零点漂移应不超过 $\pm 10\% \text{FS}$ 。

3.4.2 量程漂移

连续运行 2 h，量程漂移应不超过 $\pm 10\% \text{FS}$ 。

4 通用技术要求

4.1 外观及通电检查

4.1.1 外观良好，结构完整，仪器表面无明显损坏等现象。仪器的标识应有：仪器名

称、型号、编号、制造厂名称、制造日期等。

4.1.2 仪器连接可靠，各旋钮或按键应能正常操作，显示部分应清晰、正常，附件应齐全，并附有制造厂的使用说明书。

4.2 绝缘电阻

对于使用交流电源的仪器，仪器的电源相、中联线对地的绝缘电阻应不小于 20 M Ω 。

4.3 绝缘强度

仪器电源的相、中联线对地的绝缘强度，应能承受交流电压 1500 V、50 Hz，历时 1 min 试验，无击穿或飞弧现象。

5 计量器具的控制

计量器具的控制包括首次检定、后续检定以及使用中检验。

5.1 检定条件

5.1.1 检定环境条件

5.1.1.1 环境温度：(10~35)℃，温度波动不大于 ± 2 ℃，相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.1.2 大气压力：(85~110)kPa，压力波动不大于 ± 0.5 kPa。

5.1.1.3 交流供电电源电压：(220 \pm 22)V，(50 \pm 1)Hz。

5.1.1.4 应无影响仪器正常工作的电磁场干扰。

5.1.1.5 通风良好，检定环境中应无影响检测准确度的干扰气体。

5.1.2 检定用标准物质及设备

5.1.2.1 三聚甲醛扩散管标准物质

检定中采用国家二级三聚甲醛扩散管标准物质 [编号：GBW(E)080921]，扩散率扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)。

5.1.2.2 甲醛动态配气装置

甲醛动态配气装置主要性能指标见附录 A。

5.1.2.3 零点气体

压缩空气、合成空气或环境空气均可作为零点气。空气通入仪器前需经活性炭纯化。

5.1.2.4 与检定用气体钢瓶和动态配气装置配套使用的气体减压阀、气路管件、活性炭纯化管等。

5.1.2.5 气体流量计 2 个：准确度级别不低于 4 级，测量范围：(0~1 000)mL/min。

5.1.2.6 温度计：分度值 0.1℃。

5.1.2.7 大气压力计：分度值 100 Pa。

5.1.2.8 秒表：分度值 0.1 s。

5.1.2.9 绝缘电阻表：10 级 500 V。

5.1.2.10 绝缘强度测试仪：电压不小于 3 kV，电流不小于 100 mA，频率为 50 Hz。

5.2 检定项目

检定项目见表 2。

表 2 检定项目一览表

| 检定项目 | 首次检定 | 后续检定 | 使用中检验 |
|------------|------|------|-------|
| 外观及工作正常性检查 | + | + | + |
| 绝缘电阻 | + | — | — |
| 绝缘强度 | + | — | — |
| 示值误差 | + | + | + |
| 重复性 | + | + | — |
| 响应时间 | + | + | + |
| 零点漂移 | + | + | + |
| 量程漂移 | + | + | + |

注：1 “+”为需要检定项目；“—”为不需要检定项目。
2 经安装及维修后对仪器计量性能有影响时，其后续检定按首次检定要求进行。
3 对于已设定测定时间的仪器，没有响应时间项目要求。
4 稳定性计量性能试验（零点漂移、量程漂移）只对固定式仪器作为要求，对便携式仪器没有此项目要求。

5.3 检定方法

5.3.1 外观及通电检查

按 4.1 要求手动目视进行。

5.3.2 绝缘电阻

仪器不接电源，打开仪器电源开关。将绝缘电阻表的一个接线端子，接到仪器电源插头的相、中联线上，另一个接线端子接到仪器的保护接地端子（或机壳）上，施加 500 V 的直流电压，持续 5 s，测量绝缘电阻值。采用低压干电池的仪器，可不作此项试验。

5.3.3 绝缘强度

仪器不接电源，打开仪器电源开关。将绝缘装置的两根检验导线分别接到仪器电源插头的相、中联线上及仪器的保护接地端子（或机壳上）。试验时电压应平缓地上升到 1 500 V，试验电压保持 1 min，然后将电压平缓地下降至 0 V。试验过程中不应出现击穿和飞弧现象（漏电电流设定为 5 mA）。采用低压干电池的仪器，可不作此项试验。

5.3.4 示值误差

按图 1 连接标准气源、流量旁路系统及被检仪器（如果被检仪器自身带流量旁路系统，则可直接连接标准气源）。

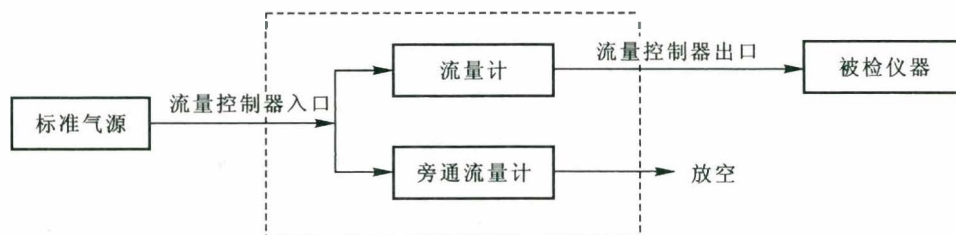


图 1 标准气源通入被检仪器的流量旁路系统

空气中低含量甲醛标准气体由三聚甲醛扩散管标准物质通过甲醛动态配气装置产生。仪器通电预热稳定后,按说明书要求,校准仪器的零点和示值。然后分别通入浓度约为 0.08, 0.5 和 1.2 $\mu\text{mol/mol}$ 的甲醛标准气体,记录仪器稳定示值。每点测 3 次,3 次的平均值为仪器示值。按公式 (1) 计算示值误差 Δc_i , 取绝对值最大的 Δc 为示值误差。

$$\Delta c_i = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: \bar{c} ——仪器示值的平均值;

c_0 ——通入仪器的标准气体浓度值。

5.3.5 重复性

通入浓度约为 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 空气中甲醛标准气体,待示值稳定后读值。重复测量 6 次,每次测量前需用零点气体校零,按式 (2) 计算仪器的重复性。

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

式中: s_r ——仪器的重复性;

c_i ——仪器示值;

\bar{c} ——6 次测量值的算术平均值;

n ——测量次数, $n=6$ 。

5.3.6 响应时间

通入零点气体校准仪器零点后,再通入约为 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体,读取稳定示值,停止通气,让仪器回到零点。再通入上述标准气体,同时启动秒表,待示值升至稳定值的 90% 时,停止秒表,记录秒表读数。按上述操作方法重复 3 次,3 次秒表读数的算术平均值为仪器的响应时间。

5.3.7 稳定性

稳定性性能试验包括零点漂移和量程漂移。

在正常工作条件下,仪器通电预热稳定后,通入零点气体,将仪器调到零点(对指针式仪器将示值调到满量程 5% 处),记为 Z_0 。再通入约为 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体,读取稳定示值为 S_0 。而后通入零点气体,每间隔 20 min 记录仪器的零点值为 Z_i 。再通入约为 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 的标准气体,记录仪器稳定示值 S_i ,连续运行 2 h,共测量 7 次。按公式 (3), (4) 计算零点漂移和量程漂移:

$$\Delta Z_i = \frac{Z_i - Z_0}{FS} \times 100\% \quad (3)$$

$$\Delta S_i = \frac{(S_i - Z_i) - (S_0 - Z_0)}{FS} \times 100\% \quad (4)$$

公式 (3) 和公式 (4) 中, FS 为仪器技术要求中测量上限值。取 ΔZ_i 和 ΔS_i 绝对值中最大值作为仪器的零点漂移和量程漂移。

5.4 检定结果的处理

按本规程要求检定合格的仪器，发给检定证书；不合格的仪器，发给检定结果通知书，并注明不合格项目。

5.5 检定周期

仪器的检定周期为 1 年。如果对仪器的测量结果有怀疑或仪器更换了主要部件及修理后应及时送检。



附录 A

甲醛标准物质动态配气原理及溯源方法说明

A.1 甲醛动态配气装置

甲醛动态配气装置按照 ISO 6145 标准气体的制备——动态配气方法标准要求进行设计。同时,由于采用三聚甲醛为甲醛配气原料的扩散管,这种扩散管扩散出来的是三聚甲醛而不是单分子甲醛,三聚甲醛必须经催化裂解成单分子甲醛。因此,需设计三聚甲醛裂解装置与动态配气系统连用。甲醛动态配气装置设计示意图见图 A.1。

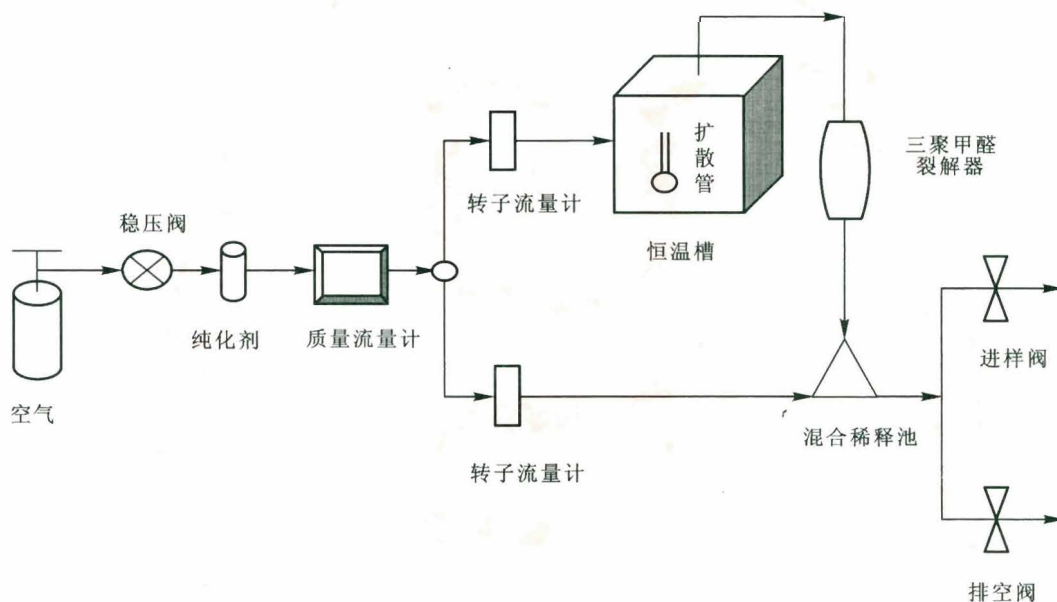


图 A.1 甲醛配气装置示意图

A.2 甲醛动态配气原理

ISO 6145(8): 2003 标准指出动态配气扩散管法在挥发性、腐蚀性、吸附性标准气体的配制中显示出较低的不确定度 (1%~3%)。动态配气扩散管法是建立在称量基础上的一种标准气体配制方法,它是利用装有欲配组分的扩散管在一定温度和压力下,其组分扩散率保持不变的原理,通过载带气体连续稳定地流过扩散池,将从扩散管稳定扩散出来的组分载带出来并进行稀释,以得到不同浓度的标准气体。用动态配气扩散管法产生的标准气体,吸附性小、方法准确度高、操作方便、扩散管寿命长,可以作为挥发性、腐蚀性、吸附性标准气体的发生装置。

三聚甲醛扩散管扩散率可以通过称重法测得。已知三聚甲醛扩散管扩散率和载气流速,经裂解后甲醛配气浓度可用公式 (A.1) 计算:

$$c_0 = \frac{p_0 V_0 T}{T_0 p M Q} \times R_m \times 10^3 = 276.699 \times \frac{T}{p Q} \times R_m \quad (\text{A.1})$$

式中: c_0 ——配气浓度, $\mu\text{mol/mol}$;

p_0 ——标准状态下大气压值 101.325, kPa;

V_0 ——标准状态下理想气体摩尔体积, 22.4 L/mol;

T_0 ——标准状态热力学温度值 273.15 K;

T ——环境温度, K;

p ——环境压力, kPa;

M ——组分气分子摩尔质量, g/mol;

R_m ——扩散管的扩散率, $\mu\text{g}/\text{min}$;

Q ——载带气与稀释气总流量, mL/min。

A.3 甲醛动态配气装置技术要求

甲醛动态配气装置主要性能指标见表 A.1。另外, 三聚甲醛裂解效率应为 100%; 气源应经活性炭纯化管纯化后, 甲醛和三聚甲醛含量应小于 10^{-10} mol/mol。

表 A.1 甲醛动态配气装置主要性能指标

| 恒温槽温度 t | | 总流量 Q | | 混合池压力 p | | 混合池温度 T | |
|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| 温度测量 误差/% | 温度变化 RSD/% | 流量测量 误差/% | 流量变化 RSD/% | 压力测量 误差/% | 压力变化 RSD/% | 温度测量 误差/% | 温度变化 RSD/% |
| ± 0.1 | 0.1 | ± 0.5 | 0.5 | ± 0.05 | 0.05 | ± 0.1 | 0.1 |

A.4 甲醛动态配气装置对甲醛配气结果引入的不确定度分量

甲醛动态配气装置引入的不确定度主要包括四部分:

- (1) 气源的稳定性及流量测量引入的不确定度;
- (2) 稀释气体纯度(纯化剂)引入的不确定度;
- (3) 恒温槽温度变化及测量引入的不确定度;
- (4) 裂解器的酸度和温度(裂解效率)引入的不确定度;
- (5) 混合池压力变化及测量引入的不确定度;
- (6) 混合池温度变化及测量引入的不确定度。

A.4.1 气源的稳定性及流量测量引入的不确定度

甲醛动态配气过程中, 稀释气和载带气的流量是通过质量流量计来测定的。质量流量计由皂膜流量计来校准并绘出校准曲线。

皂膜流量计测定流量换算到标准状态由式 (A.2) 计算:

$$Q = \frac{V}{t} \times \frac{p}{101325} \times \frac{273.15}{T} \quad (\text{A.2})$$

式中: Q ——稀释气流量, mL/min;

V ——皂膜流量计体积, mL;

p ——实际压力, Pa;

t ——气体流过体积 V 的时间, s;

T ——环境温度, K。

由式 (A.2) 得:

$$\left[\frac{u(Q)}{Q} \right]^2 = \left[\frac{u(V)}{V} \right]^2 + \left[\frac{u(p)}{p} \right]^2 + \left[\frac{u(t)}{t} \right]^2 + \left[\frac{u(T)}{T} \right]^2 \quad (\text{A.3})$$

由体积测量不确定度： $u(V)/V \approx 0.3\%$ ，压力测量不确定度： $u(p)/p \approx 0.05\%$ ，时间测量不确定度： $u(t)/t \approx 0.1\%$ 和温度测量不确定度： $u(T)/T \approx 0.05\%$ 得到：

$$u(Q)/Q \approx 0.5\%$$

气源经质量流量计等稳流后，流量变化相对标准偏差为 0.5%。所以气源的稳定性及流量测量引入的相对标准不确定度为： $u(Q)/Q = \sqrt{(0.5\%)^2 + (0.5\%)^2} = 0.71\%$ 。

A.4.2 稀释气体纯度引入不确定度评价

稀释气体的纯度测量不确定度主要是指稀释气体中甲醛含量的测量不确定度。配气过程中，采用 20 cm×1 cm 活性炭纯化管纯化稀释气中的痕量甲醛，纯化后甲醛含量未检出（色谱仪器检测限 10^{-9} mol/mol），所以稀释气纯度测量所带来的不确定度可以忽略不计。

A.4.3 恒温槽、混合池温度变化及测量引入的不确定度

恒温槽、混合池温度变化相对标准偏差均为 0.1%；恒温槽、混合池温度测量误差均为 0.1%；所以恒温槽、混合池温度变化及温度测量引入的相对标准不确定度为：

$$u(T)/T = \sqrt{2 \times [(0.1\%)^2 + (0.1\%)^2]} = 0.2\%$$

A.4.4 裂解器的酸度和温度（裂解效率）引入的不确定度

实验研究表明，三聚甲醛在酸性条件下，160℃时 100%分解为甲醛。裂解效率带来的不确定度可以忽略不计。

A.4.5 混合池压力变化及测量引入的不确定度

混合池压力变化相对标准偏差为 0.05%；混合池压力测量误差为 0.05%；所以混合池压力变化及压力测量引入的相对标准不确定度为

$$u(p)/p = \sqrt{(0.05\%)^2 + (0.05\%)^2} = 0.07\%$$

综合考虑动态配气过程中各种可能影响结果的因素，可以得出： $k=2$ 时，甲醛动态配气装置引入的扩展不确定度由式（A.4）计算：

$$\begin{aligned} U &= ku_c = 2 \times \sqrt{\left(\frac{u(Q)}{Q}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{u(p)}{p}\right)^2} \\ &= 2 \times \sqrt{(0.71\%)^2 + (0.2\%)^2 + (0.07\%)^2} \approx 1.5\% \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

附录 B

检定证书（内页）格式

| 检 定 项 目 | 技 术 要 求 | 检 定 结 果 |
|------------|---------|---------|
| 外观及工作正常性检查 | | |
| 绝缘电阻 | | |
| 绝缘强度 | | |
| 示值误差 | | |
| 重复性 | | |
| 响应时间 | | |
| 零点漂移 | | |
| 量程漂移 | | |
| 备 注 | | |

附录 C

检定结果通知书（内页）格式

| 检 定 项 目 | 技 术 要 求 | 检 定 结 果 |
|------------|---------|---------|
| 外观及工作正常性检查 | | |
| 绝缘电阻 | | |
| 绝缘强度 | | |
| 示值误差 | | |
| 重复性 | | |
| 响应时间 | | |
| 零点漂移 | | |
| 量程漂移 | | |
| 不合格项目 | | |
| 备 注 | | |

附录 D

检定记录格式

检定日期：____年____月____日 温度：____℃ 相对湿度____% 气压：____ kPa

仪器名称：____ 型号：____ 出厂编号：____ 量程：____

送检单位：____ 制造厂：____

检定依据：____

检定用标准和装置：____

扩展不确定度：____ % 包含因子：____

一、外观及通电检查____

二、绝缘电阻____

三、绝缘强度____

四、示值误差、重复性及响应时间

| 标气 浓度 | 示值误差 | | | | | | 响应时间 | | | |
|----------|------|---|---|-----------|------------|-------|-----------|-------|----|-----------|
| | 1 | 2 | 3 | \bar{c} | Δc | s_r | 1 | 2 | 3 | \bar{t} |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | 重复性 | | | | | | | | 备注 | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | \bar{c} | s_r | | |
| | | | | | | | | | | |

五、漂移

| 时间 | 0min | 20min | 40min | 60min | 80min | 100min | 120min | ΔZ_{\max} | AS, |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------------------|-----|
| 零点值 (ΔZ_i) | | | | | | | | | |
| 示值读数 (ΔS_i) | | | | | | | | | |

结论：____

检定员：____ 核验员：____