



# 天津市地方计量技术规范

JJF(津) ×××-××××

## 过氧化氢气体检测仪校准规范

Calibration Specification for  
Hydrogen Peroxide Gas Detector

(报批稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

# 过氧化氢气体检测仪 校准规范

Calibration Specification for Hydrogen  
Peroxide Gas Detector

JJF(津) XXX-XXXX

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：中航长城计量测试（天津）有限公司

参加起草单位：天津计量监督检测科学研究院

本规范委托中航长城计量测试（天津）有限公司负责解释

**本规范主要起草人：**

吕国义（中航长城计量测试（天津）有限公司）

刘少辉（中航长城计量测试（天津）有限公司）

常子栋（天津计量监督检测科学研究院）

**参加起草人：**

庞硕（中航长城计量测试（天津）有限公司）

苏行（中航长城计量测试（天津）有限公司）

官志坚（中航长城计量测试（天津）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.....	1
5 校准条件.....	2
6 校准项目和校准方法.....	3
6.1 外观检查.....	3
6.2 浓度示值误差.....	3
6.3 重复性.....	3
6.4 响应时间.....	4
6.5 温湿度示值误差.....	4
7 校准结果的表达.....	5
8 复校时间间隔.....	5
附录 A 过氧化氢气体滴定法定值过程 .....	6
附录 B 校准原始记录参考格式 .....	7
附录 C 校准证书内页参考格式 .....	9
附录 D 测量结果不确定度评定示例 .....	10

# 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》和JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范参考了JB/T 20201-2021《汽化过氧化氢浓度检测仪》和GB 6684-2002《化学试剂 30%过氧化氢》的部分内容，且参照目前国内外常用过氧化氢生产厂家的性能参数及其检测方法，并结合企业实际使用情况制定。

本规范为首次发布。

# 过氧化氢气体检测仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于灭菌环境检测中浓度测量范围（100~2000） $\mu\text{mol/mol}$ 、湿度（10~95）%RH、温度（5~50） $^{\circ}\text{C}$ 的过氧化氢气体检测仪的校准，用于其它检测领域的仪器可参照本规范执行。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JB/T 20201-2021 汽化过氧化氢浓度检测仪

GB 6684-2002 化学试剂 30%过氧化氢

JJF 1076-2020 数字式温湿度计校准规范

凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注明日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

## 3 概述

过氧化氢气体检测仪（以下简称检测仪）主要用于食品、医疗、化工等行业生物净化过程中过氧化氢气体浓度的检测。

检测仪的检测原理主要有薄膜电容传感器原理、可调谐半导体激光吸收光谱原理、非色散红外吸收原理、电化学原理等。检测仪主要由检测元件、放大电路、显示器等组成。按采样方式可分为扩散式和吸入式，按使用方式可分为固定式和便携式。

## 4 计量特性

4.1 过氧化氢浓度相对误差：不超过 $\pm 15\%$ 。

4.2 重复性：不大于5%。

4.3 响应时间：对吸入式采样方式的仪器响应时间不大于120 s；对于扩散式采样方式的仪器响应时间不大于180 s；对于薄膜电容原理的仪器响应时间不大于240 s。

4.4 湿度最大允许误差： $\pm 5\%$ RH。

4.5 温度最大允许误差： $\pm 0.2$  °C。

注：以上计量特性不用于合格性判定，仅供参考。

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(15\sim 35)$  °C。

5.1.2 相对湿度： $\leq 80\%$ 。

5.1.3 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，不得存放与实验无关的强腐蚀性气体或试剂，校准现场应保持通风和采取安全措施。

### 5.2 校准用计量器具及配套设备

#### 5.2.1 过氧化氢发生装置

过氧化氢发生装置发生范围  $(100\sim 2000)$   $\mu\text{mol/mol}$ ，由蒸发器、浓度为  $5\%\sim 50\%$  的过氧化氢溶液、数字稀释仪、测试仓、加热管路及折光仪组成。其中数字稀释仪中的质量流量控制器准确度等级不低于 1.5 级，注射泵最大允许误差  $\pm 5\%$ 。折光仪折射率最大允许误差  $\pm 0.0003$ 。过氧化氢发生装置的相对扩展不确定度不大于  $3.4\%$ ， $k=2$ 。4 小时稳定性（相对标准偏差）不大于  $1.0\%$ 。

#### 5.2.2 过氧化氢气体精密分析仪

过氧化氢气体测量范围  $(100\sim 2000)$   $\mu\text{mol/mol}$ ，4 小时稳定性（相对标准偏差）不大于  $0.5\%$ 。通过滴定法溯源，参考附录 A。

#### 5.2.3 温湿度发生器

湿度范围  $10\% \text{RH}\sim 95\% \text{RH}$ ，均匀度不大于  $1.0\% \text{RH}$ ，波动度不超过  $\pm 1.0\% \text{RH}$ 。

#### 5.2.4 精密露点仪

测量范围为  $(-20\sim +40)$  °C（露点或霜点温度）；最大允许误差为  $\pm 0.2$  °C（露点或霜点温度）。

#### 5.2.5 恒温槽

温度范围  $(5\sim 60)$  °C，温度波动度不大于  $0.04$  °C/10min，均匀度不大于  $0.02$  °C。

#### 5.2.6 数字温度计

测量范围  $(0\sim 100)$  °C；最大允许误差为  $\pm 0.05$  °C。

#### 5.2.7 零点气体

采用纯度不小于 99.999% 的氮气或合成空气。

### 5.2.8 电子秒表

最大允许误差：±0.10 s/h。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 外观检查

过氧化氢检测仪应有名称、型号规格、制造厂名、出厂编号等，各按键功能有效，显示屏、指示灯应正常显示。金属件表面应色泽均匀、光滑，无明显外观缺陷。

### 6.2 浓度示值误差

选择 200 μmol/mol、500 μmol/mol、1000 μmol/mol 的浓度点，或取检测仪满量程的 20%、50%、80% 附近的 3 个浓度点或客户指定的浓度点进行测量。

将被测过氧化氢气体检测仪置于测试仓中，设置过氧化氢发生器为相应校准点。使得汽化后的过氧化氢气体进入测试仓和标准用过氧化氢气体检测仪，达到设定值后稳定至少 20 min，然后每隔 1 min 记录 1 组被测过氧化氢气体检测仪和标准用过氧化氢气体检测仪的数据，共记录 6 次，取 6 次数据的算术平均值，按公式 (1) 计算得出测量结果的示值误差 ΔC：

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

式中：

ΔC——浓度测量结果的示值误差，%；

$\bar{c}$ ——被校件 6 次示值的算术平均值，μmol/mol；

$\bar{c}_s$ ——标准用过氧化氢气体检测仪 6 次示值的算术平均值，μmol/mol。

### 6.3 重复性

通入浓度约为满量程 50% 左右（或 500 μmol/mol）的过氧化氢气体，待示值稳定后，记录被测过氧化氢气体检测仪的示值  $C_i$ ，重复测量 6 次，重复性以单次测量的相对标准偏差表示，按公式 (2) 计算检测仪的重复性  $s_r$ ：

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

式中：

$s_r$ ——测量结果的重复性，%；

$C_i$ ——检测仪第  $i$  次测量的示值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$\bar{C}$ ——检测仪示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

#### 6.4 响应时间

先通入零点气体使检测仪示值回到零点后，再通入浓度约为 50% 的气体过氧化氢气体，待示值稳定后，读取检测仪示值。撤去过氧化氢气体，待检测仪回零后，再通入上述浓度的过氧化氢气体，同时启动秒表，待检测仪显示值达到稳定值的 90% 时停止计时，记录秒表读数，重复测量 3 次，取 3 次测量结果的算术平均值作为检测仪的响应时间。

#### 6.5 温湿度示值误差

校准被校检测仪的相对湿度误差，先设定湿度发生器的温度值(如：20 °C 或 25 °C)。当温度平衡后，设定湿度发生器的湿度值，一般由低湿(例如：10 %RH)到高湿(例如：90 %RH)，通常选取 30 %RH、50 %RH、80 %RH 三个校准点。每个校准点在湿度达到设定值后稳定 10 min，然后每隔 2 min 左右记录精密露点仪的相对湿度值和被校检测仪的相对湿度显示值，共记录 3 组数据。然后做下一个校准点，至所有的校准点测试结束。

校准被校检测仪的温度示值误差，则需要设定恒温槽的温度值。当温度平衡后，记录标准温度计的温度值和被校检测仪的温度值。通常选取 5 °C、25 °C、50 °C 三个校准点。每个校准点在温度达到稳定后，记录数字温度计的温度和被校检测仪的温度显示值，共记录 3 组数据。然后做下一个校准点，至所有的校准点测试结束。

$$\Delta U = U_{\text{示}} - U_{\text{标}} \quad (3)$$

$$\Delta T = T_{\text{示}} - T_{\text{标}} \quad (4)$$

式中：

$\Delta U$ ——湿度测量结果的示值误差，%RH；

$U_{\text{标}}$ ——湿度标准值，%RH；

$U_{\text{示}}$ ——被校检测仪湿度示值的平均值，%RH。

$\Delta T$ ——温度测量结果的示值误差，°C；

$T_{\text{标}}$ ——温度标准值，℃；

$T_{\text{示}}$ ——被校检测仪温度示值的平均值，℃；

## 7 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。

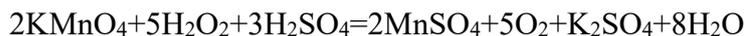
## 8 复校时间间隔

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

## 过氧化氢气体滴定法定值过程

取 100mL 硫酸溶液（质量分数为 20%）置于吸收瓶中，吸收过氧化氢气体，用高锰酸钾标准溶液滴定 $[c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{mol/L}]$ 滴定至溶液呈粉红色，保持 30s。其中过氧化氢与高锰酸钾的反应方程式为：



根据消耗的高锰酸钾滴定液及理想气体状态方程计算出过氧化氢气体的摩尔分数，过氧化氢气体浓度计算公式如下：

$$x_{\text{H}_2\text{O}_2} = k \cdot V_k \cdot c_{\text{KMnO}_4} / \frac{q \cdot t \cdot p}{R \cdot T} = \frac{2.5V_k \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot R \cdot T}{p \cdot q \cdot t}$$

式中： $x_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ——过氧化氢气体的摩尔分数，mol/mol；

$V_k$ —— $\text{KMnO}_4$  滴定液消耗体积，mL；

$c_{\text{KMnO}_4}$ —— $\text{KMnO}_4$  滴定液浓度，mol/L；

$R$ ——气体常数， $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

$T$ ——气体温度，K；

$p$ ——大气压力，Pa；

$q$ ——气体吸收流量，L/min；

$t$ ——气体吸收时间，min；

$k$ ——过氧化氢与高锰酸钾的换算系数，取 2.5。

## 附录 B

## 校准原始记录参考格式

第 页 共 页

委托单位:	校准证书编号:		
委托单位地址:	校准依据:		
仪器名称:	型号规格:	出厂编号:	
制造单位:	仪器状况:		
校准地点:	环境温度:	℃	相对湿度: %

## 校准用主要计量标准器具

名称	型号/规格	不确定度/准确度等级/最大允许误差	出厂编号	证书编号	有效期

## 1. 外观检查:

## 2. 浓度示值误差

标准值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	显示值/( $\mu\text{mol/mol}$ )							示值误差 (%)	不确定度 ( $k=2$ ) (%)
	1	2	3	4	5	6	平均值		

## 3. 重复性

标准值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	显示值/( $\mu\text{mol/mol}$ )							重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	平均值	

## 4. 响应时间

气体标准值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	响应时间/(s)			
	1	2	3	平均值

## 5. 湿度示值误差

校准点 (%RH)	第 1 次测量值 (%RH)		第 2 次测量值 (%RH)		第 3 次测量值 (%RH)		平均值 (%RH)		示值误差 (%RH)	不确定度 ( $k=2$ ) (%RH)
	标准值	显示值	标准值	显示值	标准值	显示值	标准值	显示值		

## 6. 温度示值误差

校准点 (°C)	第 1 次测量值 (°C)		第 2 次测量值 (°C)		第 3 次测量值 (°C)		平均值 (°C)		示值误差 (°C)	不确定度 ( $k=2$ ) (°C)
	标准 值	显示 值	标准 值	显示 值	标准 值	显示 值	标准 值	显示 值		

校准人：\_\_\_\_\_ 核验人：\_\_\_\_\_ 校准日期：\_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日

## 附录C

## 校准证书内页参考格式

## 校准结果

外观检查				
校准项目	校准结果			
浓度示值误差	标准值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	仪器示值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差 (%)	不确定度 ( $k=2$ ) (%)
重复性 (%)				
响应时间 (s)				
湿度示值误差 (样气温度 20.0°C/25.0°C)	标准值 (%RH)	仪器示值 (%RH)	示值误差 (%RH)	不确定度 ( $k=2$ ) (%RH)
温度示值误差	标准值 (°C)	仪器示值 (°C)	示值误差 (°C)	不确定度 ( $k=2$ ) (°C)

## 附录 D

## 测量结果不确定度评定示例

## D.1 概述

D.1.1 环境条件：温度（15~35）℃，相对湿度≤80%。

D.1.2 测量对象：过氧化氢检测仪。测量范围：（100~2000）μmol/mol

D.1.3 测量标准：过氧化氢检测仪标准装置：相对扩展不确定度为  $U_{rel}=3.4\%,k=2$ 。

D.1.4 测量方法：将检测仪置于测试仓中，设置过氧化氢发生器中过氧化氢溶液的密度、摩尔浓度、蒸发器温度和高纯氮的流量，然后启动过氧化氢发生器，使得汽化后的过氧化氢气体进入测试仓和光学原理过氧化氢检测仪，达到稳定状态后间隔 1min 记录 1 组数据，共记录 6 组，取 6 次检测仪的算数平均值和标准器的算数平均值。

## D.2 测量模型：

示值误差表示为

$$\Delta C = \frac{\bar{c} - \bar{c}_s}{\bar{c}_s} \times 100\% \quad (D.1)$$

式中：

$\Delta C$ ——浓度测量结果的示值误差，%；

$\bar{c}$ ——被校件 6 次示值的算术平均值，μmol/mol；

$\bar{c}_s$ ——标准用过氧化氢气体检测仪 6 次示值的算数平均值，μmol/mol。

## D.3 标准不确定度分量计算

由示值误差公式可以得到，气相过氧化氢示值误差不确定度的来源主要包括：被校过氧化氢检测仪测量引入的不确定度分量和过氧化氢标准装置引入的不确定度分量。

D.3.1 示值误差测量重复性引入的不确定度分量  $u(\overline{\Delta c_r})$ 

依次通入浓度为 394.4 μmol/mol、993.1 μmol/mol、1595.1 μmol/mol 的过氧化氢气体标准物质重复测量 6 次，得到试验标准偏差：

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n=6} (\Delta c_{ri} - \overline{\Delta c_r})^2} \quad (D.2)$$

$$u(\overline{\Delta c_r}) = \frac{s_p}{\sqrt{6}} \quad (D.3)$$

表 D.1 各校准点测量数据

气体标准物 质浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	检测仪示值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )						$s_p$ (%)	$u(\overline{\Delta c_r})$ (%)
	1	2	3	4	5	6		
394.4	406	408	410	406	409	407	1.6	0.7
993.1	970	969	965	969	971	961	3.8	1.6
1595.1	1565	1555	1552	1568	1562	1569	7.0	2.9

D.3.2 过氧化氢检测仪标准装置引入的不确定度分量 $u(c_s)$ 

采用的过氧化氢气体发生装置发生过氧化氢标准气体, 相对扩展不确定度  $U_{\text{rel}}=3.4\%$ ,  $k=2$ 。则过氧化氢气体发生装置引入的标准不确定度为

$$u(c_s) = \frac{3.4\%}{2} = 1.7\%$$

## D.4 相对合成标准不确定度

## D.4.1 合成标准不确定度计算公式

$$u_c^2(\Delta C) = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}}\right)^2 u^2(\bar{C}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s}\right)^2 u^2(C_s) \quad (\text{D.4})$$

灵敏度系数:

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1, \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1 \quad (\text{D.5})$$

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

## D.4.2 合成标准不确定度

校准点 400  $\mu\text{mol/mol}$ :  $u_c = 1.8\%$

校准点 1000  $\mu\text{mol/mol}$ :  $u_c = 2.3\%$

校准点 1600  $\mu\text{mol/mol}$ :  $u_c = 3.4\%$

## D.4.3 相对扩展不确定度

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 (D.6) 计算:

$$U_{\text{rel}} = k u_c \quad (\text{D.6})$$

校准点 400  $\mu\text{mol/mol}$ :  $U_{\text{rel}} = 3.7\%$

校准点 1000  $\mu\text{mol/mol}$ :  $U_{\text{rel}} = 4.7\%$

校准点 1600  $\mu\text{mol/mol}$ :  $U_{\text{rel}} = 6.7\%$

注：温度、湿度校准结果不确定度参考 JJF1076-2020 进行评定。

---

