**氰化氢气体检测仪校准规范**

**编制说明**

**2022年11月**

**规范起草组**

**一、任务来源**

氰化氢气体检测仪校准规范制定任务2022年由全国环境化学计量技术委员会下达。根据环化委员会【2022】018号《关于落实2022年国家计量技术规范制定、修订计划的函》，由广州计量检测技术研究院、中国计量科学研究院、上海市计量测试技术研究院、霍尼韦尔自动化控制（中国）有限公司等共同承担制定工作。

**二、 规范起草目的与意义**

氰化氢（hydrogen cyanide，分子式：HCN），属于剧毒类。依据GBZ2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》，我国的氰化氢职业接触限值：MAC（最高容许浓度）：1 mg/m3（按CN计，皮）。美国职业安全与健康法案OSHA和美国政府工业卫生专家协会ACGIH的氰化氢职业接触限值：TWA（时间加权平均阈限值）：10 ppm（11 mg/m3）皮。美国国家职业安全卫生标准：NIOSH REL-C 5mg CN/m3 (10分钟上限值)。依据《GB/T 50493-2019石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》，氰化氢报警值为（MAC）约为0.9ppm，立即致死量（IDLH）为56mg/m3（50ppm）。监测方法：异菸酸钠－巴比妥钠比色法。

氰化氢主要应用于电镀业（镀铜、镀金、镀银）、采矿业（提取金银）、农药杀虫剂、船舱、仓库的烟熏灭鼠，制造各种树脂单体如丙烯酸树酯、甲基丙烯酸树酯等行业，此外也可在制备氰化物的生产过程中接触到该物质。氢氰酸是现代最早广泛使用的熏蒸剂之一。

鉴于氰化氢的毒性，国内众多电子、电镀企业多采用氰化氢气体检测仪对生产过程中的氰化氢气体泄露隐患进行实时监测，从而保障作业场所生产安全和工作人员人身安全，避免各类事故的发生。随着我国电子工业的快速发展，氰化氢的应用越来越广泛，氰化氢气体检测仪的使用量正在逐年上升。

由于各种有毒有害气体性质差别大，其气体检测报警器工作原理不同，计量性能技术指标也不尽相同，亟需相应的计量技术法规规范计量检测技术和方法。由于氰化氢气体事关人员健康和安全生产，其检测报警器的量值准确性极为重要；迄今，国内尚无氰化氢气体检测仪量值溯源的相应计量技术法规，无法对该类仪器的量值溯源提供科学合理的技术依据，无法保证该类仪器的量值溯源的准确性；因此制定相应校准规范，具有必要性和迫切性。

**三、技术依据**

本规范制定以国内实际情况为出发点，体现科学性、合理性、先进性、实用性。努力使规范校准项目、技术要求及校准方法与国际建议和国家（行业）标准、技术规范相符合。

本规范制定主要依据及参考了以下文件：

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

JJF 1094-2002 测量仪器特性评定

GB 12358-2006作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求

GB/T 50493-2019石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准

GB 16297-1996大气污染物综合排放标准

GBZ 2.1-2019工作场所有害因素职业接触限值第一部分：化学有害因素

JB/T 6412-1999 排风柜

JJG 659-2019硫化氢气体检测仪检定规程

在OIML官网上没有查询到氰化氢气体检测仪的相关国际建议。

**四、制定过程**

2022年1月至2012年3月，开始进行前期文献检索与市场调研，查阅国内外文献资料、国家标准、生产厂家技术资料等，完成用于氰化氢气体检测仪校准用标准物质及相关试验设备的购置并着手进行氰化氢气体检测仪校准方法研究，并初步拟定校准项目。

2022年4月至2022年6月，在实际校准中应用该方法，以文字方式总结出该方法使用中存在的实际操作问题，在使用中验证该方法的可行性。对影响氰化氢气体检测仪测量结果准确、可靠的测量重复性及稳定性等项目进行试验方法研究，研究建立能满足氰化氢气体检测仪校准要求的计量校准方法与校准项目的制订，并进行氰化氢气体检测仪校准规范初稿的编写。

2022年7月至2022年10月，将项目试验数据进行整理与分析，确定氰化氢气体检测仪的校准项目、校准条件、校准方法及计量特性参数，根据实际应用中发现的问题，对方法初稿进行修改和完善，形成征求意见稿。

**五、规范制订的原则**

1、规范结构

 按照JJF 1002-2010《国家计量校准规范编写规则》的要求，本规范的主体内容由以下几个部分构成：范围、引用文件、概述、计量特性、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔以及附录。

2、计量性能的确定

仪器的计量性能的要求主要是根据氰化氢气体检测仪的生产出厂指标以及仪器使用客户对氰化氢测量所允许的测量误差作为参考，通过日常的计量所得到的经验进行总结，并参考现有同类型的计量校准技术规范讨论而制定的。

3、计量标准器的选择

现已有经国家质量监督检验检疫总局批准的国家二级标准物质，氰化氢气体标准物质，定值扩展不确定度不大于3%（*k*=2），易于获得并有溯源性，详见下表。

| **编号** | **名称** | **研制机构** | **标准值** | **不确定度(*k*=2)** |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| GBW(E)061848 | 氮中氰化氢气体标准物质 | 国防科技工业应用化学一级计量站 | （1~100）μmol/mol | *U*rel=3% |

4、仪器情况

氰化氢气体检测仪目前主要测量原理是电化学法，主要的量程一般是20ppm、30ppm、50ppm、100ppm。氰化氢气体检测仪的厂家国外以BW，RAE、Drager、MSA、OLDHM为主，国内仪器厂家以深圳科尔诺、深圳元特、河南保时安、河南中安、成都安可信等厂家为主。目前国内厂家生产的氰化氢检测仪绝大部分使用进口传感器，主要传感器厂家为Honeywell、CITY、英国阿尔法、德国SEC、SUSA等品牌，同传感器不同厂家生产的氰化氢气体检测仪性能比较接近，标定后能符合规程技术要求。但是受限于成本或者售价因素，发现部分国内厂家同型号的氰化氢气体检测仪会使用不同品牌的传感器，因此同型号的检测仪性能上也会出现差距。另外有少部分厂家使用氯气等其他气体传感器代替氰化氢传感器使用、此类检测仪标定后线性较差，未能满足规范技术要求。

各厂家的仪器方法原理和性能参数可以参见附录A、附录B。

**六、制定内容说明**

依据对不同型号厂家的氰化氢气体检测仪的调研情况，结合大多数生产厂家的生产能力和现有技术水平，在调研数据和试验数据的基础上，综合仪器和标准器具的现有的性能水平，确定仪器的计量性能要求。

1、示值误差

市面上现有的氰化氢气体检测仪的量程一般是20ppm、30ppm、50ppm、100ppm。但考虑到立即致死量（IDLH）为56mg/m3（50ppm），大于50ppm的标气毒性太大，准确监测意义不大，故本规范测量范围上限限制为50ppm。因为计量时很难指定某个特定浓度进行计量，示值误差选择的计量浓度点为各个测量范围的20%、50%、80%。本规范参考GB 12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》，允许误差定为±10％，同时考虑到氰化氢标气的不确定度和吸附性等因素，绝对误差定位±3 μmol/mol。两指标满足其一即可。

2、重复性

重复性的计量选用的测量点为50% 量程标准气体，重复测量6次。结合仪器厂家的技术要求和实验数据定为不大于3%。

3、 响应时间

仪器响应时间反应的是仪器测量氰化氢气体时的反应速度，在目前的实验数据中，配备了专用传感器的氰化氢气体检测仪与硫化氢气体检测仪类似，一般能在60s之内，但是部分使用干扰器气体的传感器的厂家生产的检测仪响应时间较慢，一般为150s左右，考虑到此类仪器的传感器还在快速发展阶段，定为160s，另外随着近年生产的扩散式气体检测仪均配备了专用标定罩，在使用专用标定罩后，吸入式和扩散式的响应时间已经非常接近了，一般不超过5s，所以响应时间不再区分扩散式和吸入式

4、漂移

漂移方面测量方式上参考同类型的JJG 659-2019《硫化氢气体检测仪检定规程》，但考虑到此类仪器还处于快速发展阶段，实际中有许多客户购买的通用固定式报警器控制器分辨力只有1ppm，在使用低量程20ppm探头时，漂移现象难以观察，所以将技术指标定为零点漂移5%FS，量程漂移5%FS

1. 报警功能和报警动作值

报警功能和报警动作值参考GB 12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》、GB/T 50493-2019《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》和JJG 659-2019《硫化氢气体检测仪检定规程》。市面上的仪器报警值常见为5 或10 μmol/mol。

1. 关于附录A

由于氰化氢是剧毒气体，所以因从审慎原则对该气体影响进行论证。根据GBZ2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值第一部分：化学有害因素》中氰化氢气体的最高允许浓度MAC为1mg/m3约为0.9ppm。即人体安全限值为0.9ppm，根据GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》和GB 37823—2019《制药工业大气污染物排放标准》氰化氢无组织排放限值为0.024mg/m3（约等于0.022ppm）。根据北京地方标准DB11/501-2017《大气污染综合排放标准》中氰化氢无组织排放限值为0.0024mg/m3（约等于0.0022ppm）。取两标准中较严格的，即环境安全限值为0.0022ppm。

而根据排风柜标准JB/T 6412-1999 《排风柜》和JG/T 222-2007 《实验室变风量排风柜》可知最小尺寸1.2米排风柜最低风量约为900m3/h（即15000L/min）。以校准50ppm量程的氰化氢气体检测仪为例，所用到氰化氢标准气体为40ppm，以1.0 L/min流量在排风柜进行校准，当排风量≥1100 m3/h，通风柜排风出口浓度≤0.0022ppm，满足人体安全限值和环境安全限值，可直接排放。

在现场校准或部分通风柜不满足风量要求的情况下，须对氰化氢尾气进行处理。常见处理方法有吸收法、吸附法和燃烧法，由于校准用氰化氢气体浓度较低，故附录A只提供吸收法、吸附法供参考使用。在吸收液的制备和废液处理中，优先考虑了易于获得和成本较低的氢氧化钠和过氧化氢，实验配置过程简单，使用成本较低，具有良好的可操作性。

**七、不确定度评定**

按照JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了校准结果的不确定度评定实例（详见校准规范）。不确定度评定报告中对于不同测量原理、不同测量范围的仪器进行了不确定分析验证，扩展不确定度≈1/3MPE。

**八、总结**

在本规范的制定过程中，起草小组以大量技术资料及相关标准、实验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，制定完成了氰化氢气体检测仪校准规范。

**附录A 各型号氰化氢气体检测仪出厂技术参数汇总**

| **型号** | **厂家** | **测量原理** | **测量范围****μmol/mol** | **示值误差** | **分辨率****μmol/mol** | **重复性** | **响应时间** | **稳定性** | **报警值** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| MOT200-HCN | 深圳科尔诺电子科技有限公司 | 电化学 | 0~100 | ≤±3% | 0.01 | ≤1% | ≤20s | 零点漂移：≤±2%（F.S） | / |
| TS4000 | 无锡格灵通安全装备有限公司 | 电化学 | 0~100 | / | / | / | / | / | / |
| MP100 | 盟莆安电子（上海）有限公司 | 电化学 | 0.1~100 | / | 0.1 | / | 45s | / | / |
| ZR-3110 | 青岛众瑞智能仪器股份有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| MOT200-II-HCN | 深圳科尔诺电子科技有限公司 | 电化学 | 0～50、0~100、0~500、0~1000  | ±5%FS | 0.010.1 | ≤1% | ≤20s | 零点漂移：≤±2%（F.S） | / |
| GND-20 | 艾克思电子科技（常州有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| X-am 7000 | 德尔格安全设备（中国）有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| PLT-500S | 深圳市普利通电子科技有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | 0.01 | / | ≤20s | / | / |
| PGM-6208 | 华瑞科学仪器（上海）有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| ULTIMA XA | MSA | 电化学 | 0~50 | / |  | / | / | / | / |
| HNAG1000-HCN | 深圳市霍尼艾格科技有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| DR-700-HCN | 山东多瑞电子科技有限公司 | 电化学 | 0~50 | ≤±1% （视具体传感器而定） | 0.1 | ≤1% | ≤60S | 零点漂移：≤±1% （F.S/年） | / |
| QD6310 | 河南中安电子探测技术有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | 0.1 | / | ≤20s | / | / |
| X-am 5000 | 德尔格安全设备（中国）有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | L:5ppmH:10ppm |
| ES10B11-HCN | 深圳市无眼界科技有限公司 | 电化学 | 0~20 | ±3%FS | 0.01 | / | / | / | / |
| SKA/NE-301(HCN) | 深圳市圣凯安科技有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| PGM-2500 | 华瑞科学仪器（上海）有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| GTYQ-SST607LED | 济南本安科技发展有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | 1%LEL | / | T90≤30s | / | / |
| ADKS-1 | 艾科思电子科技（常州）有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | T＜30s | / | / |
| BH-60 | 河南保时安电子科技有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | 0.10.01 | / | <30 s | / | 低:10 高:20 ppm |
| GC210-16 | 河南驰诚电气股份有限公司 | 电化学 | 0~50 | ±5%FS | / | / | / | / | / |
| MIC-500S-HCN-A | 深圳市逸云天电子章有限公司 | 电化学 | 0～10、0~30、0~100  | ±2%FS | 0.01 0.001  | ≤2% | T90≤20s | / | / |
| SP-3104Plus（HCN） | 华瑞科学仪器（上海）有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| VT3411 | 北京惟泰安全设备有限公司 | 电化学 | 0~50 | / | / | / | / | / | / |
| iTRANS`2 | OLDHAM | 电化学 | 0~30 | / | 0.1 | / | / | / | / |
| PT-XD100B-HCN | 北京普吉泰克科技有限公司 | 电化学 | 0~30 | / |  |  |  |  |  |
| GAXT-Z-DL | BW | 电化学 | 0~30 | / | / | / | / | / | （氰化氢：低4.7ppm,高10ppm,TWA4.7ppm） |
| MOT-200-II-HCN-ZKH | 深圳科尔诺电子科技有限公司 | 电化学 | 0~30 | ≤±3% | / | / | / | / | / |
| TY2000B | 青岛明华电子仪器有限公司 | 电化学 | 0~30 | / | / | / | / | / | / |
| GF-201-HCN | 深圳市鑫洋威科技开发有限公司 | 电化学 | 0~10、0~20、0~50、0~100 | / | 0.01 | ≤1% | ≤20秒 | 零点漂移：≤±1%（F.S/年） | / |
| SKY-2000-HCN | 深圳市元特科技有限公司 | 电化学 | 0~20 | ≤±3%FS或±10%（视具体传感器而定） | / | / | / | / | / |
| SGA-500B-HCN-SJ | 深圳市深国安电子科技有限公司 | 电化学 | 0~20 | ≤±3%FS | / | / | / | / | / |
| SST-ZLG-X/B | 济南本安科技发展有限公司 | 电化学 | 0~20 | ±5%F.S | / | / | T90≤60s | / | / |
| GQ-AEC2232bX-A | 成都安可信电子股份有限公司 | 电化学 | 0~20 | / | / | / | / | / | / |
| ISD2000 | 重庆四联安全仪表系统有限公司 | 电化学 | 0~20 | / | / | / | ≤90ms（数据刷新时间50ms） | / | L:5ppmH:10ppm |

**附录B各型号氰化氢气体传感器技术参数汇总**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **品牌** | **型号** | **量程** | **最大荷载** | **分辨率** | **性能参数** |
| 英国CITY | HCN 3E 30F（4，7） | 0-30ppm | 30ppm | ＜0.2ppm | 输出信号60nA ppm±15nA/ppm；T90＜50S；寿命大于18个月；3电极；无偏压 |
| 英国CITY | 4HN | 0-50ppm | 100ppm | 0.5ppm | 输出信号0.10±0.02μA/ppm；T90＜200S；寿命大于24个月；3电极；无偏压 |
| SolidsenS速丽德 | 4HCN-50（7HCN-50） |  |  | 0.2ppm | 输出信号0.1±0.02μA/ppm；T90＜120S;寿命24个月；3电极；无偏压 |
| 英国CITY | 7HCN（3HCN） | 0-100ppm | 200ppm | 0.5ppm | 输出信号0.10±0.02μA/ppm；T90＜200S；寿命大于24个月；3电极；无偏压 |
| 英国阿尔法 | HCN-A1（4） |  | 150ppm | 0.05ppm | 输出信号60-80nA/ppm；T90＜45S；寿命大于24个月；3电极；无偏压 |
| 英国阿尔法 | HCN-B1（7） |  | 200ppm | 0.05ppm | 输出信号80-120nA/ppm；T90＜70S；寿命大于24个月；3电极；无偏压 |
| 德国SEC | ES4/7-HCN-100 |  | 1000ppm | 0.5ppm | 输出信号0.10±0.02μA/ppm；T90＜200S；寿命大于24个月；3电极；无偏压 |