《一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器校准规范》编制说明

**规范编制小组**

**2023年03月**

**一、任务来源**

一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器校准规范的编制任务由全国环境化学计量技术委员会下达。根据环化委（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》，由江苏省计量科学研究院、甘肃省计量研究院、苏州市计量测试院及广东省计量科学研究院等单位共同承担制定工作。

**二、目的意义**

一氧化氮是一种无色无味难溶于水的有毒气体，在工业上多用于半导体生产中的氧化、化学气相沉积工艺，也可用于制造硝酸、人造丝漂白剂、丙烯及二甲醚的安定剂等。一氧化氮在空气中易被氧化成二氧化氮，二氧化氮是一种棕红色气体，具有强烈腐蚀性和毒性。二氧化氮常见于汽车尾气的排放、浓硝酸储存库（浓硝酸在光照或遇热时会分解产生二氧化氮）、交通工程、井下开采等爆破后的炮烟中、化工生产反应釜产生的烟道气、废液废固回收处理工艺等。一氧化氮和二氧化氮都具有强氧化性，遇可燃物易发生燃烧和爆炸，且都具有生物毒性，能够损害人体呼吸道。二氧化氮还具有环境毒性，在[臭氧](https://baike.baidu.com/item/%E8%87%AD%E6%B0%A7/366494)的形成过程中起着重要作用，还是酸雨的成因之一。

作为重要的工业气体，在半导体芯片车间、浓硝酸储存库、交通工程、井下开采等爆破现场、使用、产生氮氧化物的化工厂、废液废固回收处理车间等，有可能产生一氧化氮、二氧化氮气体泄漏的环境作业场所，都安装有大量的一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器，因而保证这些仪器的量值准确，对安全生产、人员安全、环境监测都具有非常重要的意义。由于一氧化氮、二氧化氮气体事关人民健康和安全生产，其检测仪的量值准确性显得极为重要，目前仍无法对该类仪器进行科学合理的量值溯源、无法保证该类仪器的量值准确性。

与其他国家计量规范相比，烟气中氮氧化物的检校可以按照JJG 968-2002《烟气分析仪检定规程》进行，但是JJG 968-2002不适用于其他场所安装的氮氧化物检测报警器。化学发光法原理的氮氧化物分析仪的检校可以按照JJG 801-2004《化学发光法氮氧化物分析仪检定规程》进行，但是目前大部分便携式或固定式的一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器为电化学原理，也不适用于JJG 801-2004。此外，JJG 968-2002 和JJG 801-2004都是针对气体分析仪的，检测报警器与分析仪相比，更侧重于响应快，报警信号得到及时传输。因此，制定针对一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器的校准规范是非常必要的。

**三、编写依据**

本规范制定主要参考了以下文件：

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

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

GBZ 2.1-2019 工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素JJG 659-2019硫化氢气体检测仪检定规程

**四、制定内容说明**

1. 国际标准查询

在OIML官网上未检索到一氧化氮、二氧化氮气体检测仪的相关国际标准或国际建议。

1. 仪器产品调研

查阅相关资料，从不同厂家、不同型号的仪器使用说明书及广告宣传网页中了解到相关仪器的主要性能指标见表1。目前一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器的测量范围多为（0~20）μmol/mol、（0~100）μmol/mol和（0~250）μmol/mol。报警设定值多为5.0μmol/mol、10.0μmol/mol、15.0μmol/mol和25μmol/mol。

表1

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 生产厂家 | 型号 | 测量范围（μmol/mol） | 检 测原 理 | 最大允许误差 | 响应时间 |
| Honeywell | PGM6208 | 0-20（NO2）0-250（NO） | 电化学 | ±5%FS | ＜20s |
| 江苏苏仪集团 | GQ-SY-2300 | 0-20（NO2）0-250（NO） | 电化学 | ±5%FS | ＜60s |
| 无锡格林通 | TS4000 | 0-100 | 电化学 | ±5%FS | ＜60s |
| 深圳市特安电子科技有限公司 | ESP210 | 0-10 20 50（NO2）0-100 200 500（NO） | 电化学 | ±3%FS | ＜15s |
| BW | GAXT-N | 0-100 | 电化学 | ±5%FS | ＜30s |
| 北京卓安恒瑞科技有限公司 | CD4 | 0-20（NO2）0-250（NO） | 电化学 | ±5%FS | ＜60s |
| 深圳安帕尔科技 | APEG-T | 0-20 100 2000（NO2） | 电化学 | ±3%FS | ＜20s |
| 河南保时安电子科技有限公司 | BH-90 | 0-20（NO2）0-250（NO） | 电化学 | ±5%FS | ＜30s |
| 深圳市子元工业技术有限公司 | ZY-100 | 0-10 20 50（NO2）0-100 200 500（NO） | 电化学 | ±3%FS | ＜20s |
| 深圳市科尔诺电子科技有限公司 | MOT500-NO | 0～1、10、20、100、250、1000 | 电化学 | ±5%FS | ＜30s |
| 深圳市深国安电子科技有限公司 | SGA-606-NO2 | 0～1、10、20、100、250、1000 | 电化学 | ±3%FS | ＜60s |

1. 计量特性试验

3.1试验仪器

1. 一氧化氮气体检测报警器

表2 试验用一氧化氮气体检测报警器

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **试验编号** | **生产厂家** | **型号** | **编号** | **测量原理** |
| 1-1 | 保时安电子科技有限公司 | BH-90 | B02Z620938 | 电化学 |
| 1-2 | 苏仪集团有限公司 | GQ-SY-2300(NO) | 20223602039 | 电化学 |
| 1-3 | Honeywell | PGM6208 | M01C036370 | 电化学 |
| 1-4 | BW | GASALERT NO | J611-N031145 | 电化学 |
| 1-5 | RAE | PGM-1140 | 024-901916 | 电化学 |
| 1-6 | 无锡格林通安全设备有限公司 | TS4000 | 6541444 | 电化学 |
| 1-7 | 苏州感闻环境科技有限公司 | GWE4B-NO | 22106030 | 电化学 |

1. 二氧化氮气体检测报警器

表3 试验用二氧化氮气体检测报警器

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **试验编号** | **生产厂家** | **型号** | **编号** | **测量原理** |
| 2-1 | 保时安电子科技有限公司 | BH-90 | B02Z620734 | 电化学 |
| 2-2 | 苏仪集团有限公司 | GQ-SY-2300(NO2) | 20223602040 | 电化学 |
| 2-3 | Honeywell | PGM6208 | M01C036370 | 电化学 |
| 2-4 | BW | GASALERT NO2 | J615-D043283 | 电化学 |
| 2-5 | MSA | ALTAIR 2X | 00085119 | 电化学 |
| 2-6 | 无锡格林通安全设备有限公司 | TS4000 | 6517351 | 电化学 |
| 2-7 | 北京卓安恒瑞科技有限公司 | CD4 | 16186090 | 电化学 |
| 2-8 | 河南卓安电子科技有限公司 | JD4 | BJ220100345 | 电化学 |
| 2-9 | 苏州感闻环境科技有限公司 | GWE4B-NO2 | 22106031 | 电化学 |

3.2计量器具及配套设备

3.2.1 气体标准物质

经查询，目前国内的有证气体标准物质，测量范围在（1～2000）μmol/mol，相对不确定度*U*rel=1%～2.5%，*k*=2，其浓度值及不确定度见表3

表3 气体标准物质汇总

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **生产厂** | **标准物质证书号** | **名称** | **规格（μmol/mol）** | **不确定度** |
| 中国计量科学研究院 | GBW 08116GBW 08192 | N2-NO | (1-25)(50-2000) | *Urel*=1.0%*Urel*=1% |
| 中国测试技术研究院 | GBW(E)061325 | N2-NO | (10-5000) | *Urel*=1% |
| 上海市测试技术研究所 | GBW(E)080160 | N2-NO | (50-2000) | *Urel*=1% |
| 北京市华元气体化工有限公司 | GBW(E)080491 | N2-NO | (100-1000) | *Urel*=1% |
| 宣城利源气业有限责任公司 | GBW(E)062013 | N2-NO | (100-1000) | *Urel*=1% |
| 中昊光明化工研究设计院有限公司 | GBW(E)060069 | N2-NO | (50-500) | *Urel*=1.5% |
| 中国计量科学研究院 | GBW 08804GBW 08802GBW 08803 | N2-NO2 | (10.0-50.0)(50.0-1000)(1000-5000) | *Urel*=1.5%*Urel*=1.5%*Urel*=1% |
| 山东省计量科学研究院 | GBW(E)084344 | N2-NO2 | (10.0-50) | *Urel*=2% |
| 北京氦普北分气体工业有限公司 | GBW(E)084005 | N2-NO2 | (10.0-100)(100-1000) | *Urel*=2%*Urel*=1.5% |
| 上海伟创标准气体分析技术有限公司 | GBW(E)083873 | N2-NO2 | (50.0-700) | *Urel*=2% |
| 杭州新世纪混合气体有限公司 | GBW(E)084425 | N2-NO2 | (10.0-2000) | *Urel*=2% |
| 杭州新世纪混合气体有限公司 | GBW(E)084426 | Air-NO2 | (10-2000) | *Urel*=2% |
| 山东特检特种气体有限公司 | GBW(E)062754 | Air-NO2 | (50-1000) | *Urel*=2% |
| 北京市华元气体化工有限公司 | GBW(E)062185 | Air-NO2 | (50-1000) | *Urel*=2.5% |

3.2.2减压器及管路

考虑到一氧化氮、二氧化氮气体的吸附性和氧化性，建议使用吸附性小的减压阀，例如不锈钢减压器；以及不易吸附不影响气体浓度的管路材料，例如聚四氟乙烯管路等，以保证其量值的准确性和稳定性。

3.3 试验数据汇总

1. 一氧化氮气体检测报警器试验结果汇总

表4 一氧化氮气体检测报警器试验结果汇总

| **仪器编号** | **测量范围****μmol/mol** | **示值误差μmol/mol** | **重复性** | **响应时间** | **零点漂移** | **量程漂移** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1-1 | 0~100 | -1.2/-4.5% | 1.5% | 16.9s | 0.0%FS | -1.0%FS |
| 1-2 | 0~250 | 3.0/2.3% | 0.9% | 19.0s | 0.0%FS | -0.8%FS |
| 1-3 | 0~250 | 4.0/3.5% | 1.0% | 9.3s | 0.0%FS | 0.4%FS |
| 1-4 | 0~100 | -1.0/-1.8% | 0.8% | 10.4s | 0.0%FS | 1.2%FS |
| 1-5 | 0~250 | 1.0/1.3% | 1.0% | 8.8s | 0.1%FS | 0.7%FS |
| 1-6 | 0~100 | -2.2/-4.4% | 1.1% | 19.5s | 0.0%FS | -2.0%FS |
| 1-7 | 0~100 | -1.3/-6.5% | 1.5% | 6.3s | 0.0%FS | -1.1%FS |

1. 二氧化氮气体检测报警器试验结果汇总

表5 二氧化氮气体检测报警器试验结果汇总

| **仪器编号** | **测量范围****μmol/mol** | **示值误差****μmol/mol** | **重复性** | **响应时间** | **零点漂移** | **量程漂移** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 2-1 | 0~20 | -0.8/-8.0% | 1.0% | 22.6s | 0.0%FS | -1.5%FS |
| 2-2 | 0~20 | -0.3/-7.5% | 0.8% | 15.8s | 0.0%FS | 1.0%FS |
| 2-3 | 0~20 | 0.3/5.0% | 1.1% | 8.8s | 0.0%FS | 1.5%FS |
| 2-4 | 0~100 | -1.4/-3.0% | 1.2% | 6.8s | 0.0%FS | 0.7%FS |
| 2-5 | 0~20 | -0.6/-5.0% | 2.0% | 8.6s | 1.0%FS | 3.0%FS |
| 2-6 | 0~20 | -0.6/6.0% | 1.8% | 22.0s | 0.5%FS | 2.0%FS |
| 2-7 | 0~100 | 1.4/1.8% | 1.5% | 13.5s | 0.0%FS | -1.8%FS |
| 2-8 | 0~20 | 0.9/5.6% | 2.8% | 9.4s | 0.0%FS | 1.5%FS |
| 2-9 | 0~100 | -0.7/-3.5% | 1.6% | 5.7s | 0.0%FS | -2.5%FS |

4计量特性分析

4.1测量范围的确定

根据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》5.5.1.2条款规定，有毒气体的测量范围应为（0～300）%OEL（职业接触限值）；5.5.2.3条款规定，有毒气体的一级报警设定值应小于或等于100%OEL。 GBZ 2.1-2019《工作场所有害因素职业接触限值 第1部分：化学有害因素》所规定的氮氧化物（一氧化氮和二氧化氮）P-TWA与PC-STEL值分别为5mg/m3和10mg/m3，无MAC限值，按照公式NOX(mg/m3)=NOX(μmol/mol)\*2.054计算，氮氧化物的限值约为5μmol/mol。以此推理，氮氧化物的一级报警设定为5μmol/mol，量程范围设定20μmol/mol以上皆为合理。参照GB/T50493-2019和GBZ/T222-2009中对仪器测量范围要求，综合现有厂家生产及在用仪器的综合情况，见表1。故本规范适用于测量不大于250μmol/mol 的一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器的校准。

4.2 示值误差

技术指标主要参考了GB12358-2006《作业环境气体检测报警仪通用技术要求》，有毒有害气体报警器的最大允差±5%FS或±10%以内，取大。通过大量相关实验和示值误差分析，依据试验数据，将示值误差定为绝对误差±2μmol/mol或相对误差±10%，满足其中之一即可。

4.3 重复性

GB12358-2006的技术要求是不大于5%，试验数据表4与表5显示，大部分仪器的重复性1%～3%，故定为不大于3%。

4.4 响应时间

GB12358-2006规定，有毒气体一氧化氮、二氧化氮等气体检测报警仪的响应时间在160s以内。根据试验数据，大部分仪器的响应时间在（5~30）s，考虑到部分在用的仪器情况，响应时间仍定为不大于60s。

4.5 漂移

参照JJG 659-2019《硫化氢气体检测仪检定规程》中零点漂移和量程漂移项，连续运行60min（便携式）或6h（固定式）后，其漂移量应符合±2%FS，±3%FS。根据试验数据，零点漂移的数据均优于2%FS，量程漂移的数据在±1.1%FS~±2.5%FS,考虑到试验的仪器大多为新仪器，零点漂移和量程漂移分别定为不超过±2%FS和±3%FS。

5. 环境条件试验

5.1环境温度

一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器在不同温度下（-10℃、5℃、20℃、40℃）试验验证，环境温度低于-10℃时，对仪器的测量结果影响较大，环境温度5℃时，对仪器的测量结果影响不大，故本规范对环境温度的规定为：（5～40）℃。仪器在不同温度下的示值误差数据见下表6

 表6 环境温度示值误差试验 单位：µmol/mol

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **仪器编号** | **标准值** | **-10℃** | **5℃** | **20℃** | **40℃** |
| 1-1 | 50.0 | 44.9/-10.2% | 50.1/0.2% | 49.6/-0.8% | 54.3/8.6% |
| 1-2 | 50.0 | 48/-4.0% | 52.6/5.2% | 51.8/3.6% | 53.8/7.6% |
| 1-3 | 50.0 | 40.8/-18.4% | 49.2/-1.6% | 51.8/3.6% | 52.6/5.2% |
| 1-4 | 50.0 | 44.2/-11.6% | 51.3/2.6% | 50.3/0.6% | 53.8/7.6% |
| 2-1 | 50.0 | 50.4/0.8% | 52.9/5.8% | 51.8/3.6% | 52.0/4.0% |
| 2-2 | 10.1 | 9.4/-6.9% | 10.7/5.9% | 10.5/4.0% | 10.8/6.9% |
| 2-3 | 10.1 | 7.8/-22.8% | 9.5/-5.9% | 10.1/0.0% | 10.6/5.0% |
| 2-4 | 10.1 | 8.6/-14.9% | 10.5/4.0% | 10.6/5.0% | 10.5/4.0% |

试验结果表明，作业现场：环境温度：(5～40)℃；相对湿度：≤85%时，适合仪器的校准工作。工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应采取安全措施并保持通风良好即可。

6、不同的平衡气对测量结果的影响

依据GB/T50493-2019《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》中附录D 常见气体探测器技术性能表中规定，被测气体的含氧要求及使用说明书的要求，气体标准物质的平衡气通常应为空气，但一氧化氮易与空气反应生成二氧化氮，一氧化氮的平衡器必须为高纯氮气。依据气体标准物质的测量范围及技术参数的要求，本规范气体标准物质规定为氮（或空气）中二氧化氮有证气体标准物质，相对扩展不确定度不大于3%，*k*=2。

表7 平衡气体影响试验

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **仪器编号** | **平衡气体** | **标准值****μmol/mol** | **测量值μmol/mol** | **示值误差μmol/mol** | **重复性** | **响应时间** |
| 2-1 | N2 | 10.0 | 10.4 | 0.4 | 0.5% | 12.1s |
| Air | 10.0 | 10.3 | 0.3 | 0.7% | 8.9s |
| 2-2 | N2 | 10.0 | 9.3 | -0.7 | 1.1% | 15.4s |
| Air | 10.0 | 9.7 | -0.3 | 1.5% | 14.2s |
| 2-3 | N2 | 50.3 | 50.5 | 0.2 | 2.5% | 9.7s |
| Air | 50.3 | 50.7 | 0.4  | 2.6% | 7.8s |

二氧化氮检测报警器，不同平衡气实验数据见表7。根据试验数据，对于大部分电化学原理的仪器而言，平衡气（空气、氮气）不一样时，对仪器测量结果的影响并没有明显差别，气体标准物质的平衡气（空气、氮气）均可选择使用。

**五、总结**

在本规范的制定过程中，编制小组依据相关标准、相关资料和大量试验数据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，制定完成了一氧化氮、二氧化氮气体检测报警器校准规范。本规范制定以实际情况为出发点，努力使规范的校准项目、技术要求及校准方法与国家（行业）标准、技术规范相契合，体现出新编规范的科学性、合理性和可操作性。