

二硫化碳气体检测报警器校准规范

编制说明

二硫化碳气体检测报警器校准规范起草组

2024 年 08 月

一、任务来源

根据国家市场监督管理总局市监计量[2024]40号文件,《二硫化碳气体检测报警器校准规范》制订任务由国家市场监督管理总局下达,归口全国环境化学计量技术委员会管理。该技术规范主要由新疆维吾尔自治区计量测试研究院、甘肃省计量研究院、广州计量检测技术研究院起草,江苏省计量科学研究院(江苏省能源计量数据中心)、青岛市计量技术研究院、成都安可信电子股份有限公司参与起草,共同完成制订工作。

二、目的意义

常态下二硫化碳(CS_2)是一种无色透明的液体,分子量76.14,密度 $1.26\text{g}/\text{cm}^3$ (20°C),熔点 -112°C ,沸点 46.3°C ,几乎不溶于水,但能与脂肪、苯、乙醇、醚及其他多种有机溶剂混溶,临界温度为 279°C ,临界压力7.9MPa,爆炸限很宽,为1%-60%,最大爆炸压力为0.76MPa;自燃点很低为 90°C ,闪点为 -30°C (闭杯)。具有强烈的刺激性气味。极易挥发,易燃,腐蚀性强,损害神经和血管,具有麻痹作用,人吸入最低致死量为 $4000\mu\text{mol}/\text{mol}$,空气中的最高容许浓度是 $10\mu\text{mol}/\text{mol}$ (引自百度百科)。PC-TWA为 $5\text{mg}/\text{m}^3$,PC-STEL为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ (引自GBZ 2.1—2019)。

长期密切接触二硫化碳会导致慢性、急性中毒,对人体神经系统、心血管系统、视觉系统、生殖系统等产生巨大危害。二硫化碳在平流层中通过光化学反应,易被氧化成 SO_2 ,从而导致酸雨的形成。

在用途方面,二硫化碳是一种用途较广的溶剂,同时在粘胶纤维生产、玻璃纸和四氯化碳制造、橡胶硫化、石油精炼、谷物熏蒸等领域也有应用,是重要的化工和农业原料。

二硫化碳是一种有毒有害的化学物质,对人体和环境都有一定的危害。因此,在使用二硫化碳时,需要采取相应的防护措施,以确保安全。同时,也需要加强对二硫化碳的管理和监管,减少其对环境的污染。

二硫化碳气体检测报警器是对空气中的二硫化碳气体进行检测和监测的仪器。当空气中的二硫化碳气体达到其设定的阈值时,二硫化碳气体检测报警器会

发出声光报警，以提醒人们采取必要措施防止事故的发生。

二硫化碳气体检测报警器广泛用于化纤、石油化工、煤化工等行业，在二硫化碳气体的生产、储存、运输、使用的各个环节都有应用。

二硫化碳气体检测报警器的准确可靠与否直接关系到人员生命健康安全，关系到国家和个人财产不受损害，属于安全防护类工作计量器具。

由于国内尚无适合二硫化碳气体检测报警器的校准规范，这使二硫化碳气体检测报警器的量值准确性得不到保证，存在很大安全隐患。制定二硫化碳气体检测报警器国家校准规范，保障其量值准确可靠，具有重大的社会效益。

三、检测原理

二硫化碳气体检测报警器的检测原理有以下 2 种：

1、电化学原理：传感器内部包含工作电极、对电极和参比电极。二硫化碳气体通过扩散进入传感器，在工作电极表面发生氧化或还原反应，产生电流。电流的大小与二硫化碳的浓度成正比，通过测量电流即可确定二硫化碳的浓度。

2、光离子化原理（PID）：使用紫外灯作为光源，使二硫化碳分子发生电离。电离产生的离子和电子在电场作用下形成电流，电流强度与二硫化碳的浓度相关。

其他分析二硫化碳气体浓度的检测原理还有红外吸收原理和半导体原理，红外吸收原理常用于二硫化碳气体分析仪，半导体原理用于二硫化碳气体检漏。

产品市场上电化学原理和光离子化（PID）原理的二硫化碳气体检测报警器是应用最广泛最常见的类型。但由于仪器测量范围、示值误差和测量方法都不相同，现行的国家计量检定规程 JJG 693-2011《可燃气体检测报警器》和规范 JJF 1172-2007《挥发性有机化合物光离子化检测仪校准规范》并不适合二硫化碳气体检测报警器的计量检校。

迄今为止，我国计量领域还没有完全适用于二硫化碳气体检测报警器的国家计量技术规范，也未见相关的部门或行业的计量技术规范，现在仅有两个地方规范，这种情况导致全国范围难以依法合规地开展二硫化碳气体检测报警器的检定或校准，无法科学合理的对该类仪器进行量值溯源，无法保证该类仪器的量值的准确性，所以制定二硫化碳气体检测报警器校准规范，具有现实的必要性和迫切性。

完成该技术规范的制定，将促进二硫化碳气体检测报警器质量和性能的提升，有力保证其量值的准确和可靠，服务于安全生产，服务于经济发展和社会稳定，具有重大的社会效益和经济效益。

四、技术依据

本规范的制定以国内实际情况为出发点，体现科学性、合理性、先进性和实用性。努力使规范校准项目、校准方法与国家有关标准和校准实践相符合。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》
- JJG 693-2011 《可燃气体检测报警器》
- JJF 1172-2007 《挥发性有机化合物光离子化检测仪校准规范》
- 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》
- GB 12358—2006 《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》
- GB/50493—2019 《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》

目前尚未检索到二硫化碳气体检测报警器相关的国际标准或建议。

五、气体标准物质及仪器情况

1、校准用二硫化碳气体标准物质

查询国家标准物质资源共享平台，二硫化碳气体标准物质情况如表 1。

表 1 二硫化碳气体标准物质情况

标物编号	名称	规格	不确定度	研制单位
GBW(E)060829	氮中二硫化碳 气体标准物质	(1~50) $\mu\text{mol/mol}$	$U_{\text{rel}}=3\%$, $k=2$	四川中测标物科技有限公司# 中国测试技术研究院
GBW(E)060829		(50~2000) $\mu\text{mol/mol}$	$U_{\text{rel}}=2\%$, $k=2$	四川中测标物科技有限公司# 中国测试技术研究院
GBW(E)061040		(5~50) $\mu\text{mol/mol}$	$U_{\text{rel}}=5\%$, $k=2$	南京特种气体厂有限公司
GBW(E)063519		(5~500) $\mu\text{mol/mol}$	$U_{\text{rel}}=2\%$, $k=2$	杭州新世纪混合气体有限公司

GBW(E)063520	空气中二硫化 碳气体标准物 质	(5~500) $\mu\text{mol/mol}$	$U_{\text{rel}}=2\%$, $k=2$	杭州新世纪混合气体有限公 司
--------------	-----------------------	-----------------------------	------------------------------	-------------------

本规范规定二硫化碳气体标准物质的相对扩展不确定度不大于 3% ($k=2$)，国内生产的二硫化碳气体标准物质可以满足要求。

2、仪器情况

二硫化碳气体检测报警器产品技术已很成熟，国内外已有大量的应用。如：国际生产商：美国梅思安安全仪器、英思科仪器有限公司、霍尼韦尔（华瑞）仪器公司、德尔格公司、恩尼克斯公司等。

国内生产企业有：河南汉威电子股份公司、成都安可信电子股份有限公司、北京燕山时代公司、济南瑞安公司等几十家。

二硫化碳气体检测报警器在新疆石油、石化、纺织纤维、矿业等生产企业都有应用，如：中石油克拉玛依石化有限责任公司、新疆油田分公司、新疆天业集团有限公司、国能化工新疆公司、新疆富丽达纤维有限公司、中泰化学能源有限公司、新疆元泰新材料有限公司、澳洋科技有限公司等。

据不完全统计，新疆地区二硫化碳气体检测报警器的使用量达 3000 多台。部分仪器信息如表 2。

表 2 部分仪器信息

生产厂家	型号	检测原理	测量范围	分辨率	准确度
霍尼韦尔公司	FGM-2001	PID	30 $\mu\text{mol/mol}$	0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
霍尼韦尔公司	PGM7320	PID	(可定制)	0.1~0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
德尔格公司	Pac 6000	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 3\%FS$
成都安可信公司	GQ-AEC2232bx	PID	20 $\mu\text{mol/mol}$	0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
成都安可信公司	GQ-AEC2232bx	PID	50 $\mu\text{mol/mol}$	0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
成都安可信公司	BT-AEC2688	PID	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
汉威科技公司	GTQ-BS05	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
汉威科技公司	GTQ-WD2200	PID	20 $\mu\text{mol/mol}$	0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
盟莆安公司	MP812	PID	20 $\mu\text{mol/mol}$	0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
深圳怡风电子	GDI3100	PID	10 $\mu\text{mol/mol}$	0.01 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 3\%FS$
上海莱帝科技	LEAD-II	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$

上海莱帝科技	LEAD- I	电化学	50 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%FS$
科尔康公司	XGARD-CS2	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
Ennix 公司	GS40	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
汉威科技公司	E1000	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
北京燕山时代公司	DS-100-CS2	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
汉威科技公司	GTQ-WD2200	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
济南瑞安公司	RBT-6000-ZLG/B	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
河南中安公司	KP810	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
山东奥岚公司	S316	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
山东奥岚公司	MK-601	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 10\%$
山东奥岚公司	GQ-OLT-600B/Z	电化学	10 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 20\%$
深圳市万安迪公司	GAS2000T	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
深圳市万安迪公司	HT-GASTiger2000	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$
深圳市逸云天公司	MS400	电化学	100 $\mu\text{mol/mol}$	0.1 $\mu\text{mol/mol}$	$\pm 5\%FS$

六、制定内容说明

依据相关技术文件，参考同类仪器已发布的校准规范，总结归纳并提出如下校准方法：

1 范围

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；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/T 222—2009《密闭空间直读式气体检测仪选用指南》5.2.3 条警报值为 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 MAC 或 PC-STEL 值，无 PC-STEL 的物质，为超限倍数；附录 A 注 3：为保证仪器的检测报警精度，检测量程不宜大于警报值的 10 倍，对于大量程的仪器，也要按警报值的 10 倍作量程计算误差。

参考以上标准和对二硫化碳气体标准物质的要求，考虑到实际应用中二硫化碳气体检测仪的测量范围多为 (0~100) $\mu\text{mol/mol}$ 。故本规范适用于测量上限不大于 100 $\mu\text{mol/mol}$ 的二硫化碳气体检测报警器的校准。

2 测量浓度值的确定

取测量上限约 20%、50%和 80%的三个校准测量浓度,可以均匀覆盖仪器量程,满足考察计量特性的通用要求,并有有证标准物质的支持。

对于已知最小量程(10 $\mu\text{mol/mol}$)的二硫化碳气体检测报警器,测量浓度分别约为 2 $\mu\text{mol/mol}$ 、5 $\mu\text{mol/mol}$ 和 8 $\mu\text{mol/mol}$ 亦可满足考察要求。反之,有证标准物质不能有效支持太低浓度的校准,而测量太高浓度也无实践应用需求。

3 计量特性

3.1 示值误差

JJF 1172-2007 挥发性有机化合物光离子化校准规范规定的示值误差为 $\pm 10\%FS$,同为 PID 和电化学测量原理的 JJF1674-2017 苯气体检测报警器校准规范(10~100) $\mu\text{mol/mol}$ 范围示值误差为 $\pm 10\%$; 10 $\mu\text{mol/mol}$ 以下示值误差为 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$ 。GB 12358—2006 规定的有毒气体报警仪示值误差为: $\pm 10\%$ 和 $\pm 5\%FS$ 中取大者。大多数厂家仪器说明书中示值误差为 $\pm 5\%FS$ 或 $\pm 10\%$ 。

实验数据也表明,大部分仪器高浓度测量的示值误差小于 $\pm 10\%$,浓度 20 $\mu\text{mol/mol}$ 以下测量示值误差小于 $\pm 2 \mu\text{mol/mol}$,但会有超过 $\pm 10\%$ 的情况。尤其是小量程(10 $\mu\text{mol/mol}$)电化学原理的二硫化碳气体检测报警器示值误差会大于 $\pm 10\%$ 。

综合上述情况,本规范对示值误差规定为:绝对误差 $\pm 2 \mu\text{mol/mol}$ 或相对误差 $\pm 10\%$,满足其中之一即可。

3.2 重复性

示值误差 $\pm 10\%$ 的三分之一为 3.3%,重复性应不大于该值;JJF 1172-2007 和 JJF 1674-2017 校准规范中的重复性为 3%,GB12358-2006 对有毒气体报警仪中给出的技术要求也是不大于 3%。

实验数据也表明,大部分二硫化碳气体检测报警器重复性在 2%左右,极少部分超过 3%,因此本规范将重复性定为 6 次测量 50%浓度值的相对标准偏差,不大于 3%。

3.3 响应时间

GB 12358—2006 规定氨气、环氧乙烷、氯化氢等有毒气体检测报警仪的响应时间不大于 160s。经过实验验证,光离子化原理(PID)二硫化碳气体检测

报警器的从示值开始变化到稳定值的 90%时间小于 30s，从通入气体开始计时的响应时间均小于 60s。而电化学原理二硫化碳气体检测报警器的响应时间在 2min 左右，少部分在 160s，极个别的报警器示值完全稳定的时间可达 4min。故本规范对响应时间的指标规定为：电化学原理报警器响应时间应不大于 160 s，光致电离原理（PID）的报警器响应时间应不大于 60 s。

3.4 报警功能

报警功能是危急关头起到预警作用的重要功能，必须要进行考察，主要是观察仪器声、光或振动报警功能是否正常，并记录仪器报警时的示值。

实验仪器设定的一级报警浓度值为（2~10） $\mu\text{mol/mol}$ ，按照 GB/T 50493-2019 要求二硫化碳报警低限值应该设置为 1.6 $\mu\text{mol/mol}$ 。因为标气不确定度限制及经济合理性的考虑，选择与测量报警低限（1.6 $\mu\text{mol/mol}$ ）一致的气体标准物质比较困难，实际操作中报警器报警值可以手动查看并能更改设定，同时也可以用操作方法来弥补标气测量报警值的不足，所以从实用角度出发，本规范只规定标气浓度为高于报警设定值的气体标准物质。

3.5 漂移

零点漂移超过 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$ 可能会产生误报警（报警低限 1.6 $\mu\text{mol/mol}$ ），因此本规范规定报警器零点漂移应不超过 $\pm 1 \mu\text{mol/mol}$ 。

报警器量程漂移应不超过 $\pm 2 \mu\text{mol/mol}$ 是与本规范示值误差的绝对误差相对应。

实验也表明漂移参考指标设定合理，但实际校准实践中因为漂移耗时较长，只有用户特别提出时校准机构才加以实施。

4 二硫化碳气体标准物质适用说明

国家计量行政部门批准的二硫化碳气体标准物质因为底气不同，有空气中二硫化碳气体标准物质和氮气中二硫化碳气体标准物质之分，在测量条件相同的情况下，分别测量多台电化学原理和 PID 原理的二硫化碳气体检测报警器（典型样例见表 2）。

测量方法是用仪器量程 80%浓度的空气中二硫化碳气体标准物质校准报警器，然后分别测量仪器量程 20%、50%和 80%浓度的空气中二硫化碳气体标准物质和氮气中二硫化碳气体标准物质，按本规范规定分别计算示值误差，考察测量一

致性。

测量结果表明，电化学原理二硫化碳气体检测报警器的示值误差基本没有差别，PID 原理的二硫化碳气体检测报警器示值误差有明显差别，测量结果如表 3。

表 2

代号	型号	生产厂家	编号	检测原理
1	GQ-AEC2232bx	成都安可信	T2405008628	PID
2	GQ-AEC2232bx	成都安可信	T2405008629	PID
3	GAS Tiger6000	深圳市万安迪	220901001	PID
4	LEAD- I	上海莱帝科技	102409-L268	电化学
5	LEAD- I	上海莱帝科技	102409-L269	电化学
6	Pac 8000	德尔格公司	ARSK-0112	电化学

表 3

代码	编号	原理	底气	绝对误差($\mu\text{mol}/\text{mol}$)			相对误差 (%)		
				20%FS	50%FS	80%FS	20%FS	50%FS	80%FS
1	T240500862 8	PID	空气	-1.23	-0.42	0.20	-12.2	-1.7	0.5
			氮气	-0.48	3.45	5.41	4.8	13.8	13.4
2	T240500862 9	PID	空气	-1.99	0.14	-1.24	19.7	0.6	3.0
			氮气	0.99	3.17	2.56	9.9	12.7	6.4
3	220901001	PID	空气	-0.08	0.01	-0.2	-1.6	0.1	-1.3
			氮气	-0.56	-0.8	-0.6	-11.1	-7.9	-4.0

由表 3 可见，不同底气的二硫化碳气体标准物质测量 PID 原理的报警器，其示值误差的差值超过了本规范的参考规定。

考虑到二硫化碳气体检测报警器大多数都应用在有氧环境，为了统一全国量值，本规范要求校准测量 PID 原理的二硫化碳气体检测报警器使用空气中二硫化碳气体检测报警器，对底气不敏感的电化学原理报警器，不做指定底气要求，两种有证气体标准物质都适用。

本规范规定，氮中或空气中二硫化碳气体标准物质的相对扩展不确定度都应不大于 3 % ($k=2$)。当采用气体稀释装置时，稀释后的标准气体应满足上述要求。

七、实验说明

在 2024 年 2 月至 7 月间，按照本规范方法、步骤和要求，对 16 种型号 41 台二硫化碳气体检测报警器进行实验验证，符合率 90.2%，详见《二硫化碳检测仪校准规范实验报告实验报告》。

八、其他

本规范起草小组于 2024 年 8 月 19 日召开线上组内规范审定研讨会，对起草的文件材料进行了初步审定和修改。

九、总结

在本规范的起草过程中，起草小组以二硫化碳气体检测报警器的基础理论为依据、参考了国内技术资料及相关标准、以大量实验数据为技术依据，并结合不同行业领域专家的意见和建议，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，完成了二硫化碳气体检测报警器校准规范的修订，经过大量实验证明，规程的校准项目和校准方法适用于二硫化碳气体检测报警器的校准，操作性强，计量特性设置合理，满足仪器的需求。