

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

氰化氢气体检测仪校准规范

Calibration Specification of Hydrogen Cyanide Gas Detectors

(征求意见稿)

****-**-** 发布

****-**-** 实施

国家市场监督管理总局发布

氰化氢气体检测仪 校准规范

Calibration Specification of
Hydrogen Cyanide Gas Detectors

JJF ***-****

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：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

参加起草单位：霍尼韦尔自动化控制（中国）有限公司

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

何 欣（广州计量检测技术研究院）

刘沂玲（中国计量科学研究院）

欧振兴（广州计量检测技术研究院）

陈 岚（上海市计量测试技术研究院）

参加起草人：

冯科儒（广州计量检测技术研究院）

李恩华（霍尼韦尔自动化控制（中国）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)
4.1 示值误差.....	(1)
4.2 重复性.....	(1)
4.3 响应时间.....	(1)
4.4 报警功能和报警动作值.....	(1)
4.5 漂移.....	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 校准用计量器具及配套设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(3)
6.1 仪器的调整.....	(2)
6.2 示值误差.....	(3)
6.3 重复性.....	(4)
6.4 响应时间.....	(4)
6.5 报警功能和报警动作值.....	(4)
6.6 漂移.....	(4)
7 校准结果表达.....	(5)
8 复校时间间隔.....	(6)
附录 A 氰化氢尾气处理方法.....	(7)
附录 B 校准原始记录格式（推荐）.....	(8)
附录 C 校准证书内页格式（推荐）.....	(10)
附录 D 氰化氢气体检测仪示值误差测量不确定度评定示例.....	(11)

引言

本规范依据 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》的规定编写，参考了 GB 12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》、GB/T50493-2019《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》、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》、JB/T 6412-1999《排风柜》、JJG 659-2019《硫化氢气体检测仪检定规程》等相关技术文件。

本规范为首次发布。

氰化氢气体检测仪校准规范

1 范围

本规范适用于量程不大于 50 $\mu\text{mol/mol}$ 的氰化氢气体检测仪（报警器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JB/T 6412 排风柜

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

3 概述

氰化氢气体检测仪（以下简称仪器）主要用于检测作业场所环境中氰化氢气体的浓度。仪器检测原理主要为电化学原理。仪器主要由气路单元、检测单元、信号处理单元、报警单元和显示单元组成。具有报警功能的仪器，当显示值大于报警设定值时，具有声、光或振动报警。按采样方式分为吸入式和扩散式。按使用方式分为便携式和固定式。按工作方式分为非连续性测量和连续性测量。

4 计量特性

4.1 示值误差

绝对误差： $\pm 3 \mu\text{mol/mol}$ 或相对误差： $\pm 10\%$ 。

以上满足其中之一即可。

4.2 重复性

重复性不大于 3%。

4.3 响应时间

响应时间不大于 160 s。

4.4 报警功能和报警动作值

具有报警功能的仪器，在其测量范围内应具有报警设定值，当仪器示值达到报警设定值时，应有声、光或振动报警。

4.5 漂移

4.5.1 零点漂移： $\pm 5\%FS$

4.5.2 量程漂移： $\pm 5\%FS$

注 1：以上计量特性要求仅供参考，不作为判定依据。

注 2：漂移（零点漂移、量程漂移）只对固定式仪器的首次校准作为要求，对后续校准或便携式仪器没有此项目要求。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(15\sim 40)$ °C。

5.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

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，校准现场应保持通风并采取安全措施。

5.1.4 尾气处理：如在具备排风柜的实验室进行校准，且排风柜排风量不小于 $1100\text{ m}^3/\text{h}$ 时（排风量可由排风柜面风速与截面积求得，测试方法依据 JB/T 6412 进行），无需对尾气进行处理，可直接排放；如排风柜排风量小于 $1100\text{ m}^3/\text{h}$ 或现场校准时，参考附录 A 收集并处理尾气。现场校准时，应佩戴必要的防护用具。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 气体标准物质

氮中或空气中氰化氢气体有证标准物质，相对扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)。当采用气体稀释装置时，稀释后标准气体的相对扩展不确定度应满足上述要求。

5.2.2 零点气体

采用纯度不小于 99.999% 的高纯氮气或合成空气（由 99.999% 的氮气和 99.999% 的氧气配制）。

5.2.3 流量计

测量范围 $(0\sim 1.5)$ L/min，准确度级别不低于 4.0 级。

5.2.4 电子秒表

最大允许误差不超过 $\pm 0.10\text{ s/h}$ 。

5.2.4 气体减压阀和气路

应使用不易与氰化氢气体发生反应或吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

6 校准项目和校准方法

6.1 仪器的调整

按照仪器使用说明书的要求对仪器进行预热，预热稳定后，按图 1 所示连接气体标准物质、流量计和被校仪器。校准泵吸式仪器时，必须保证旁通流量计有气体放出。校准扩散式或正压输送式仪器时，不连接旁通流量计，应按照仪器说明书的要求调节流量。若仪器说明书中没有明确要求，则流量一般控制在 (500 ± 50) mL/min。若仪器说明书中有明确要求，则按说明书的要求调整仪器的零点和示值。若仪器说明书中没有明确要求，则用零点气体和满量程 80% 的气体标准物质调整仪器的零点和示值。

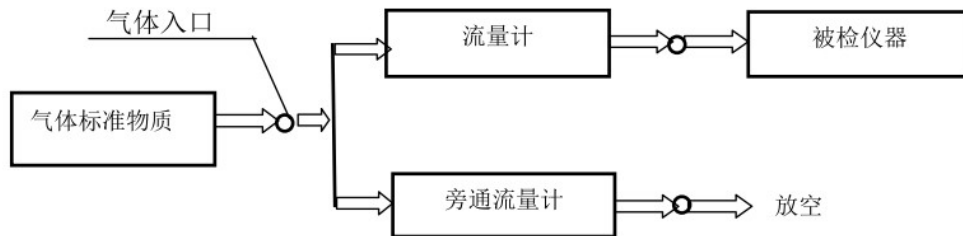


图 1 仪器气路连接示意图

6.2 示值误差

依次通入浓度约为满量程 20%（或 $5 \mu\text{mol/mol}$ ）、50%、80% 的气体标准物质，待示值稳定后，记录仪器示值，每个浓度点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值 \bar{c} 作为仪器各浓度点的示值，按公式（1）和（2）计算仪器各浓度点的示值误差 Δc 或 Δc_r 。

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (1)$$

$$\Delta c_r = \frac{\Delta c}{c_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

Δc ——示值绝对误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

Δc_r ——示值相对误差；

\bar{c} ——3 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

c_s ——气体标准物质浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

6.3 重复性

通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质，待示值稳定后，记录仪器示值。然后通入零点气体使仪器示值回零，再通入上述浓度的气体标准物质，重复测量 6 次。重复性以单次测量的相对标准偏差来表示。按公式（3）计算仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

s_r ——仪器重复性；

\bar{c} ——6 次测量结果的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

c_i ——第 i 次测量结果， $\mu\text{mol/mol}$ ；

n ——测量次数， $n=6$ 。

6.4 响应时间

通入零点气体校准仪器零点后，通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质，待示值稳定后，读取仪器示值。然后通入零点气体使仪器回零，再通入上述浓度的气体标准物质，同时启动秒表，待仪器显示值达到稳定示值的 90% 时停止计时，记录秒表读数，重复测量 3 次，取 3 次测得值的算术平均值作为仪器的响应时间。

6.5 报警功能和报警动作值

通入浓度约为报警设定值 1.5 倍的气体标准物质，当示值超过报警设定值时，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。重复操作 3 次，取 3 次的算术平均值为仪器的报警动作值。

6.6 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体使仪器示值回零，记录仪器稳定后的示值 C_{z0} 。然后通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质，待读数稳定后，记录仪器示值 C_{s0} 。固定式仪器连续运行 4h，每隔 1h 通入零点气体读取稳定示值 C_{zi} ，再通入上述气体标准物质读取稳定示值 C_{si} ($i=1, 2, 3, 4$)；

按公式（4）计算零点漂移 ΔZ_i ，取绝对值最大的 ΔZ_i 作为仪器的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

按公式（5）计算量程漂移 ΔS_i ，取绝对值最大的 ΔS_i 作为仪器的量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

ΔZ_i ——第*i*次测量的仪器零点漂移；

ΔS_i ——第*i*次测量的仪器量程漂移；

R ——仪器的满量程， $\mu\text{mol/mol}$ 。

7 校准结果表达

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：“校准证书”或“校准报告”；
- 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；
- n) 校准证书签发人的签名、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，不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

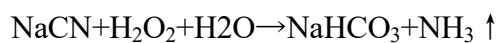
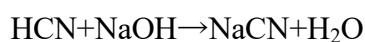
由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。复校时间间隔建议不超过1年。

附录 A

氰化氢尾气处理方法

A.1 吸收法

吸收法是用碱液吸收含有 HCN 的废气生成 CN⁻然后再处理 CN⁻的过程，最终转化为无害无毒的物质后再进行排放。根据对吸收后溶液处理方法的不同，又可分解吸法、碱性氧化法、酸性氯化法、酸化曝气法、电解氧化法、加压水解法等。其中碱性氧化法对含 CN⁻废液处理的反应原理描述如下：



A.2 吸附法

吸附法是利用吸附剂吸附 HCN 气体，以减少 HCN 的排放浓度，防治其污染的方法，常用的吸附剂有活性炭、硅胶和金属等。其中，吸附效应显著、应用最广的是活性炭对 HCN 的吸附。

附录 D

校准原始记录格式 (推荐)

委托单位		证书编号	
校准地点		环境温度及相对湿度	____ °C ____ %
仪器名称		技术依据	
仪器型号		校准日期	
出厂编号		校准员	
制造厂		核验员	
主要测量设备			
计量标准器名称	编号	证书号/有效期	溯源单位
			准确度等级/最大允许误差/ 不确定度

1. 仪器测量范围: _____ 仪器类别: 固定式; 便携式

2. 示值误差

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)			平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 (%)	扩展不 确定度
	1	2	3				

3. 重复性

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	重复性 %
	1	2	3	4	5	6		

4. 响应时间

响应时间			
1	2	3	平均值

5. 报警功能和报警动作值

报警功能	实测报警值			报警值
<input type="checkbox"/> 正常 <input type="checkbox"/> 异常				

6. 漂移

时间	0h	1h	2h	3h	4h	零点漂移	量程漂移
零点							
示值							

附录 E

校准证书内页格式（推荐）

证书编号××××—××××

校准结果

1. 示值误差

测量范围：

标准气体浓度 ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 (%)	扩展不确定度 ($k=2$)

2. 重复性：

3. 响应时间：

4. 报警功能：

5. 报警动作值：

6. 零点漂移：

7. 量程漂移：

以下空白

第×页共×页

附录 D

氰化氢气体检测仪示值误差测量不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 环境条件：符合本校准规范的环境条件

D.1.2 测量标准：氰化氢气体标准物质：相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}} = 3\%$ ($k=2$)

D.1.3 被校仪器：氰化氢气体检测仪。测量范围： $(0\sim 20)\mu\text{mol/mol}$ 及 $(0\sim 50)\mu\text{mol/mol}$ 。

D.1.4 测量方法

按仪器说明书的要求，正确调整仪器，使其处于正常状态。分别通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，记录仪器稳定示值，每点测量 3 次。3 次示值的算术平均值作与气体标准物质浓度值的差值为该仪器的示值误差。

D.2 测量模型

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{C.1})$$

式中：

Δc ——示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{c} ——3 次示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

c_s ——气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

D.3 不确定度来源

D.3.1 氰化氢气体标准物质定值引入的不确定度。

D.3.2 测量重复性引入的不确定度，包括：环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校仪器的变动性等各种随机因素。

D.4 标准不确定度评定

D.4.1 氰化氢气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u(c_s)$

采用的氰化氢气体标准物质（或稀释后），相对扩展不确定度为 3%，包含因子 $k=2$ 。则氰化氢气体标准物质定值引入的标准不确定度为：

$$u(c_s) = (C_s \times 3\%) / 2 \quad (C.2)$$

各校准点 $u(c_s)$ 见表 D.1。

表 D.1 标准物质引入的标准不确定度 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	校准点	$u(c_s)$
0~20	5.0	0.08
	10.0	0.15
	16.0	0.24
0~50	10.0	0.15
	25.0	0.38
	40.0	0.60

D.4.2 测量重复性引入的不确定度 $u(\bar{c})$

分别对量程为 (0~20) $\mu\text{mol/mol}$ 和 (0~50) $\mu\text{mol/mol}$ 的氰化氢气体检测仪, 依次通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 左右的氰化氢气体标准物质, 重复测量 10 次, 具体测量结果见表 D.2。

表 D.2 各校准点测量结果 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	气体标准物质浓度值	仪器示值									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0~20	5.0	4.3	4.1	4.2	3.6	4.5	4.8	3.8	4.2	4.4	4.5
	10.0	8.7	8.2	8.8	8.4	8.2	8.8	8.6	8.4	9.5	8.6
	16.0	15.4	14.7	15.2	15.4	14.5	14.4	14.7	14.4	15.3	14.8
0~50	10.0	9.1	9.5	8.7	9.1	8.7	8.6	9.1	8.4	8.9	8.5
	25.0	24.3	23.6	24.5	24.2	23.8	24.6	23.9	24.5	24.3	23.2
	40.0	38.2	37.8	38.4	38.1	37.4	38.3	38.6	39.2	38.7	39.1

本规范规定, 每个校准点重复测量 3 次, 取 3 次示值的算术平均值作为仪器示值, 故各校准点分别按 (D.3) 计算实验标准偏差 s , 各校准点相应的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 按 (D.4) 计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{10-1}} \quad (\text{D.3})$$

$$u(\bar{c}) = s/\sqrt{3} \quad (\text{D.4})$$

各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的计算结果见表 D.3。

表 D.3 各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{c})$ 的计算结果 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	气体标准物质浓度值	仪器示值平均值 \bar{c}	s	$u(\bar{c})$
0~20	5.0	4.2	0.35	0.20
	10.0	8.6	0.38	0.22
	16.0	14.9	0.41	0.24
0~50	10.0	8.9	0.34	0.20
	25.0	24.1	0.45	0.26
	40.0	38.4	0.55	0.32

D.5 合成标准不确定度

D.5.1 合成标准不确定度公式

合成标准不确定度按公式 (D.5) 计算：

方差：

$$u^2(\Delta c) = c^2(\bar{c})u^2(\bar{c}) + c^2(c_s)u^2(c_s) \quad (\text{D.5})$$

$$\text{灵敏系数: } c(\bar{c}) = \frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1 \quad c(c_s) = \frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$$

则：

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} \quad (\text{D.6})$$

D.5.2 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.7) 计算

$$U = k \times u_c(\Delta c) \quad (\text{D.7})$$

D.6 标准不确定度分量一览表

表 D.4 标准不确定度一览表

 $\mu\text{mol/mol}$

测量范围	气体标准物质 浓度值	不确定度来源		合成标准不 确定的度 $u(\Delta c)$	扩展不确定度 $U(k=2)$
		测量重复性引 入的标准不确 定度 $u(\bar{c})$	氰化氢气体标 准物质定值引 入的不确定度 $u(c_s)$		
0~20	5.0	0.35	0.08	0.36	0.8
	10.0	0.38	0.15	0.41	0.9
	16.0	0.41	0.24	0.48	1.0
0~50	10.0	0.34	0.15	0.37	0.8
	25.0	0.45	0.38	0.59	1.2
	40.0	0.55	0.60	0.81	1.7

