

过氧化氢气体检测仪校准规范

编制说明

全国生物计量技术委员会

2025 年 02 月

一、任务来源

过氧化氢气体检测仪校准规范制定任务由市场监管总局下达，归口技术委员会为全国生物计量技术委员会，下达时间为 2024 年 5 月 31 号，计划项目序号为 MTC20-2024-05。由中国计量科学研究院、浙江省计量科学研究院、航空工业北京长城计量测试技术研究所、河北省计量监督检测研究院共同承担规范制定工作。

二、目的意义

在医药生物领域，过氧化氢灭菌方法已成为我国和各国药典、GMP 质量管理体系认证车间以及消毒灭菌规范的标准方法。目前国家卫生与健康委发布的针对新冠病毒（COVID-19）疫情的《消毒剂使用指南（2020 年 2 月）》中，明确规定使用过氧化氢对物体表面、室内空气、医疗器械等进行消毒，并列入新冠病毒疫情防控重点保障物资（医疗应急）清单。过氧化氢作为一种绿色的消毒剂，主要用于对室内空气、医疗器械以及物体表面等进行消毒，过氧化氢分子结构极不稳定，单原子氧 O 极易散逸出来，其杀菌原理，就是 H₂O₂ 很容易发生下列反应：



单原子氧的在散逸出时的强氧化作用(化合作用),即寻觅附近微生物、细菌、病毒分子、原子、离子进行强行氧化，从而破坏其分子结构，因此过氧化氢消杀速度快、时间短，具有优异的灭菌效果。过氧化氢在生产车间、医疗卫生机构、制药药业、食品加工工业以及各消毒场合的应用越来越普及。

根据国家卫健委在消毒剂使用指南中对过氧化氢空气消毒使用浓度做出的详细规定，即维持过氧化氢在一定时间和浓度值，才能有效灭菌，准确监测过氧化氢浓度是确保灭菌效果的关键技术环节，灭菌效果的评价是评判消杀剂种类、消杀浓度和时间的控制是否合理的最有效手段；但消杀后过氧化氢残留被人体吸入或者接触都将造成不可逆的损伤，即时损害包括肺炎或肺气肿，眼睛直接接触可能导致失明。长期损害包括过氧化氢引起的人体 DNA 损伤导致基因突变，加速人体的衰老进程，作为强氧化剂通过耗损体内抗氧化物质，损伤细胞大分子、毒害细胞，而且国家卫健委、英国皇家化学学会、默克指数-百科全书、世界卫生组织国际癌症研究机构公布相关数据表明，过氧化氢可能导致许多严重的疾病，如阿尔茨海默病、帕金森病、心血管疾病和各种癌症等疾病。对此国家标准 GB 27955-2020 以及美国劳工部职业安全与健康管理局标准等国际通行标准均要求环境中过氧化氢气体浓度不高于 1.5mg/m³ (约 1ppm)。而过氧化氢气体（VHP）浓度的检测目前主要依靠过氧化氢气体检测报警器（双氧水报警器）和过氧化氢

气体分析仪来完成，为保障过氧化氢消杀效果以及残留对环境和人体不造成影响，亟需解决此类仪器的溯源问题，保障人民群众切身利益。

目前，该类仪器各生产企业根据仪器传感器原理不同采用滤光片（光度法）定值或者使用水分子代替过氧化氢分子（替代法）来定值，造成其溯源链不清晰，量值源头无法统一，不同企业生产的仪器之间无可比性。随着过氧化氢气体检测报警器和过氧化氢气体分析仪的普遍应用，市场保有量逐年增加，保证该类仪器的量值可溯源和准确可靠，具有必要性和迫切性。

三、制定过程

2024年5月31号立项任务下达后，起草小组进行了详细的市场调研，重点关注了国内外过氧化氢气体检测仪的技术发展趋势、应用领域、现有标准和行业需求等。通过对资料的深入分析，结合实践经验，起草小组对当前过氧化氢气体检测技术进行了系统梳理，结合相关国际标准和国内政策要求，制定了过氧化氢气体检测仪的计量技术指标。这些技术指标包括仪器的示值误差、重复性、响应时间、报警功能、漂移等方面。这一阶段还涉及了大量的实验验证工作，通过试验数据的采集和分析，验证了所提出技术指标的可行性和科学性。

在形成规范草稿的基础上，起草小组邀请行业内的专家和相关技术人员进行讨论。经过讨论、修改和验证，本规范在2025年2月份完成了征求意见稿的制定，并开始进入公开征求意见的阶段。通过广泛征求行业内外各方的意见，规范将进一步完善，确保其能够为过氧化氢气体检测仪的校准和应用提供科学、严谨的指导依据。

四、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。

本规范的制定主要依据了以下文件：

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》

JJF 1002-2010《国家计量检定规范编写规则》

JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》

本规范的制定主要参考了以下文件：

JJG 695-2019《硫化氢气体检测仪检定规程》

五、制定内容说明

规范制定的主要技术如下：

1. 范围：

本规范适用于量程（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ 的过氧化氢气体检测仪的校准。

测试气体种类为过氧化氢气体。本规范的适用范围为量程在（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ 的过氧化氢气体检测仪的校准和检测。暂不适用浓度范围低于200 $\mu\text{mol/mol}$ 的过氧化氢气体监测仪。

2. 概述：

过氧化氢气体检测仪（以下简称检测仪）主要用于检测环境中过氧化氢气体的浓度。仪器的检测原理主要有电化学原理、红外原理、催化燃烧原理、热导原理和PID光电子原理等。仪器主要由检测单元、信号处理单元、报警单元（若适用）和显示单元等部分组成。当仪器显示值大于报警设定值时，应具有声、光或振动报警。按照采样方式可分为吸入式和扩散式，按照使用方式可分为固定式和便携式。

检测仪检测原理主要有电化学原理，红外原理，催化燃烧原理，热导原理，和PID光电子原理等；检测仪主要由检测单元、信号处理单元和显示单元等部分组成。对具有报警功能的检测仪，还应具备报警单元，当检测仪显示值大于报警设定值时，应具有声、光或振动报警。检测仪按照采样方式可分为吸入式和扩散式，按照使用方式可分为固定式和便携式。

3 计量特性

规范制定的计量特性及指标如下：

3.1 示值误差

$\pm 10\%$ ；

在检测仪测量范围（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ 内，规定过氧化氢气体检测仪的相对示值误差不超过 $\pm 10\%$ 。示值误差校准时，依次通入浓度约为测量上限20%、50%、80%的气体标准物质，待示值稳定后，记录检测仪示值，每个浓度点重复测量3次，取3次示值的算术平均值 \bar{C} 作为检测仪各浓度点的示值，按式(1)计算各浓度点的示值误差 ΔC 。

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

3.2 重复性

重复性不大于5%。

通入浓度约为测量上限 50%的气体标准物质，待示值稳定后，记录检测仪示值 C_i ，然后通入零点气体使检测仪示值回零，再通入上述浓度的气体标准物质。重复测量 6 次，按式(2)计算检测仪的重复性 s_r ，重复性以相对标准偏差表示。

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

3.3 响应时间

响应时间不大于180 s。

通入零点气体使检测仪示值回零，通入浓度约为测量上限 50%的气体标准物质，待示值稳定后，读取检测仪示值，撤去气体标准物质，待检测仪回零后，再通入上述浓度的气体标准物质，同时启动秒表，待检测仪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检测仪的响应时间。

3.4 报警功能和报警动作值

具有报警功能的检测仪，在其测量范围内应具有报警设定值，当检测仪示值达到报警设定值时，应有声、光或振动报警。

对于具有报警功能的过氧化氢气体检测报警器，当通入浓度大于报警设定值的气体标准物质时，检测仪应当具有报警功能，应有声、光或振动报警。

3.5 漂移

3.5.1 零点漂移：±2%FS。

3.5.2 量程漂移：±5%FS。

通入零点气体使检测仪示值回零，读取稳定示值记为 C_{z0} ，再通入浓度约为测量上限80%的气体标准物质，读取稳定示值记为 C_{s0} 。检测仪连续运行1 h，每间隔15 min通入零点气体读取检测仪稳定示值 C_{zi} ，再通入上述气体标准物质读取检测仪稳定示值 C_{si} ($i=1,2,3,4$)。

按式(3)计算零点漂移，取绝对值最大的 ΔZ_i 作为检测仪的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

按式(4)计算量程漂移，取绝对值最大的 ΔS_i 作为检测仪的量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (4)$$

根据市场调研及计量性能实验数据（见表1），制定以上计量特性指标，市场上绝大多数过氧化氢气体检测仪可以满足要求。

6台试验设备中，1台低中高示值误差全部超差（编号4），1台低点示值误差超差（编号6）、1台设备（编号6）响应时间大于180s外，其余几台在示值误差、重复性、响应时间等计量性能指标均符合过氧化氢气体检测仪校准规范制定的指标要求。

全国生物计量技术委员会

表 1 过氧化氢气体检测仪计量性能实验数据汇总表

序号	生产厂家	型号	测量范围 μmol/mol	测量点	示值误差 %	重复性 %	响应时间 s	报警动作值 μmol/mol	零点漂移 量程漂移 %FS
1	深圳市安帕尔	APES-T(3)-S	0~2000	20%FS	-3.2	3.3	100	400	/%FS /%FS
				50%FS	-0.6				
				80%FS	6.4				
2	ATI	D16	0~1200	20%FS	1.1	0.3	45	400	/%FS /%FS
				50%FS	0				
				80%FS	-2.0				
3	深圳市安帕尔	APES-H202(2K)-J	0~1500	20%FS	9.3	3.3	100	400	/%FS /%FS
				50%FS	3.4				
				80%FS	3.6				
4	深圳市科尔诺电子	GT903-X-H202	0~1500	20%FS	-72.7	2.2	153	100	/%FS /%FS
				50%FS	-74.5				
				80%FS	-59.8				
5	德尔格	Polytron 7000	0~1500	20%FS	9.6	0.8	132	/	0%FS 1%FS
				50%FS	1.4				
				80%FS	6.3				
6	VAISALA	HPP272	0~1500	20%FS	-14.6	1.9	480	/	0%FS 1.8%FS
				50%FS	4.2				
				80%FS	6.6				

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：(0~40) °C。

4.1.2 相对湿度：≤85%。

4.1.3 工作环境应无影响检测仪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。

过氧化氢气体检测仪主要应用在生产车间、医疗卫生机构、制药药业、食品加工工业以及各消毒场合等领域，检测仪使用安装多为室内，检测仪的校准工作也需要在实验室内进行，因此，对该类设备的校准条件要求较宽松，规定环境温度

范围为(0~40) °C，相对湿度≤85%，工作环境应无影响检测仪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。

4.2 校准用计量器具及配套设备

4.2.1 过氧化氢气体发生装置

过氧化氢标准气体发生范围（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度优于3.4%， $k=2$ ；4小时稳定性不超过 $\pm 20 \mu\text{mol/mol}$ 。

过氧化氢气体发生装置通过滴定法定值，过氧化氢气体发生装置发生的过氧化氢气体定量通入吸收瓶，以20%硫酸溶液为吸收液吸收，吸收后的溶液使用电位滴定仪用高锰酸钾标准溶液进行标定，从而得出过氧化氢气体的浓度。该方法准确度高，溯源链清晰，滴定法定值过氧化氢气体不确定度评定表格如下所示：

H_2O_2 仪器设定发生浓度 $c_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($\mu\text{mol/mol}$)	600	1000	1400	1600	2000
滴定液体积 V_K (mL)	3.26	5.22	7.30	8.31	10.33
滴定液体积不确定度 u_{V_K} (mL)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
KMnO_4 滴定液浓度 c_{KMnO_4} (mol/L)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
KMnO_4 滴定液浓度不确定度 u_{c_K} (mol/L)	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
实验温度 T (K)	298.15	298.15	298.15	298.15	298.15
实验温度不确定度 u_T (K)	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029
实验压力 p (kPa)	101	101	101	101	101
实验压力不确定度 u_p (kPa)	0.00087	0.00087	0.00087	0.00087	0.00087
气体流量 s (mL/min)	291.2	291.2	291.2	291.2	291.2
气体流量不确定度 u_s (mL/min)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
采样时间 t (min)	4	4	4	4	4

采样时间不确定度 u_t (min)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
重复性不确定度 u_{REP} ($\mu\text{mol/mol}$)	5.79	13.37	22.09	17.94	20.93
H_2O_2 气体浓度 c ($\mu\text{mol/mol}$)	632.09	1004.76	1419.95	1597.87	2032.71
H_2O_2 气体浓度不确定度 u_c ($\mu\text{mol/mol}$)	5.79	13.37	22.09	17.94	20.93
H_2O_2 气体浓度相对扩展不确定度 $U_{rel} (\%) (k=2)$	1.83	2.66	3.11	2.25	2.06

由表格数据可知，发生的过氧化氢标准气体相对扩展不确定度优于 3.4%， $k=2$ ；

过氧化氢气体测量范围（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ ，4 小时稳定性不超过 $\pm 20\mu\text{mol/mol}$ 。4 小时内使用过氧化氢气体精密分析仪连续监测过氧化氢气体，每隔 1h 记录浓度值，共记录 5 个数据，计算最大值与最小值差值，不超过 $\pm 20\mu\text{mol/mol}$ 。

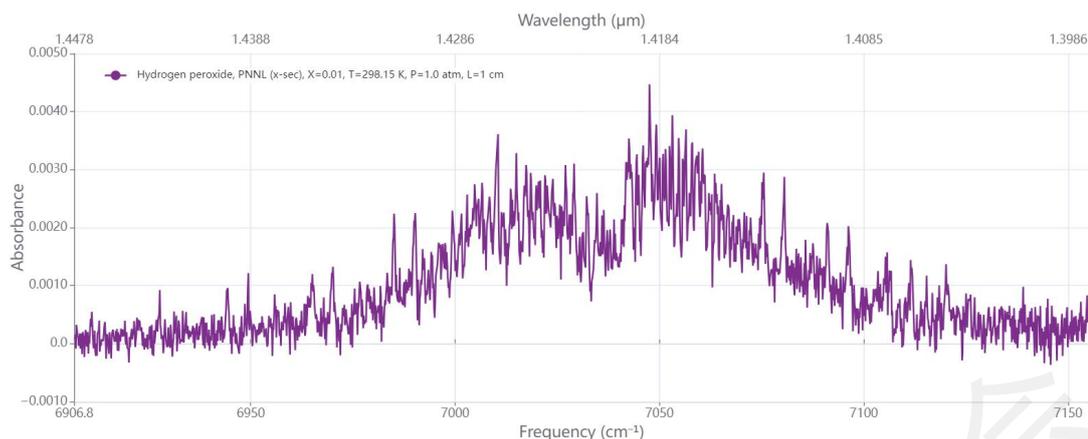
4.2.2 过氧化氢气体精密分析仪

过氧化氢气体测量范围（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ ，8 小时稳定性（相对标准偏差）优于 0.5%。

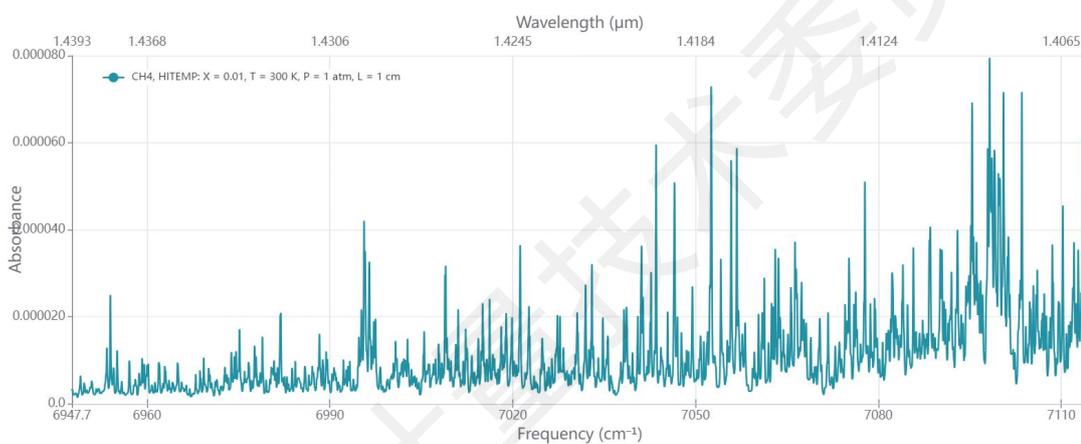
使用过氧化氢气体精密分析仪监测相应浓度的甲烷气体标准物质，连续监测 8 小时，每隔 1 小时记录测量结果，共记录 9 个数据，计算 9 个数据的相对标准偏差，不超过 0.5%。

TDLAS 技术是利用半导体激光器在工作温度保持不变的条件下，通过改变工作电流强度调制激光频率，发射出特征波长的激光穿过含有被测气体时被选频吸收，检测器接收到强度衰减后的激光。在一定条件下，被测气体对激光的吸收强度与其浓度遵循朗伯-比尔定律，数据处理单元根据吸收强度定量分析被测气体浓度。

近红外激光器选择 $1.42\mu\text{m}^{-1}$ ，该波段 H_2O_2 与 CH_4 均有吸收，谱线非常接近，通过同一支激光器可以扫描到该 2 种气体。根据这 2 种气体的吸收强度比例可采用定量替代，实现用稳定的 CH_4 标准气体考查光谱性能的稳定性。



过氧化氢红外图谱 (IR)



甲烷红外图谱 (IR)

4.2.3 其他校准用计量器具及配套设备

零点气体为合成空气，由纯度为 99.999% 的氮气和 99.999% 的氧气配制，市场上可购置。电子秒表要求测量间隔 1h, MPE: ± 0.10 s，电子秒表可购置，可在计量技术机构检定或有效溯源，达到使用要求。准确度级别不低于 4.0 级，测量范围(0~1.5) L/min 的流量计也可容易获得，气体管路采用不易与过氧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。

一般实验室环境均可具备或满足校准环境条件，可购置或获得校准用计量器具和配套设备，满足规范中对计量性能要求，实现计量技术指标的校准或检测。因此，本规范的校准环境、校准用计量器具及配套设备等设置合理，易于实现。

六、总结

在本规范的制定过程中，起草单位以国内外技术资料及相关标准、大量实验

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，制定完成了过氧化氢气体检测仪校准规范相关内容。本规范制定以实际情况为出发点，体现科学性、合理性、实用性。努力使规范的校准项目、校准方法与相关（行业）标准、技术规范等相符合。

全国生物计量技术委员会