三氟化氮气体检测仪校准规范 编制说明

2025年09月

规范起草组

1

一、任务来源

三氟化氮气体检测仪校准规范制定任务 2025 年由全国环境化学计量技术委员会下达。根据环化委员会【2025】026 号《关于落实 2025 年国家计量技术规范制定、修订计划的函》,由广东省计量科学研究院、中国计量科学研究院、广州计量检测技术研究院、深圳市安帕尔科技有限公司等共同承担制定工作。

二、 规范起草目的与意义

三氟化氮(Nitrogen Trifluoride,分子式: NF₃),属于无色有霉味有毒性强氧化性气体,由于具有强化性,能助燃,接触可燃物可能引起火灾或爆炸。依据 GB12358-2024 《作业场所环境气体检测报警器 通用技术要求》(2025 年6月1日实施)、GB/T21287-2021《电子工业用气体 三氟化氮》、HJ1045-2019《固体污染源废气 三氟化氮的测定 非分散红外吸收法》、SEMI C3.40~0210《Guide for the Use Nitrogen Trifluoride(NF₃)in Semiconductor Manufacturing》和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》,我国的三氟化氮职业接触限值: MAC(最高容许浓度): 10 ppm(约 12.5 mg/m³)。美国国家职业安全卫生标准: NIOSH REL-C 13mg 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》,三氟化氮报警值为(NIOSH REL-C)约为 3ppm,典型报警值推荐: 一级报警(低限): 3ppm(预警阈值,提示潜在泄露);二级报警(高限): 10ppm(立即采取应急措施)。

三氟化氮主要应用: 1.**半导体制造中的等离子体蚀刻与清洗方面**,由于作为半导体工业中气体清洗剂的全氟烃(PFC)对环境有害,近年来有逐渐被三氟化氮(NF3)取代之势,使用 NF3 作为化学蒸气沉积(CVD)箱清洗剂,与全氟烃相比,可减少污染物排放量约 90%,且可显著提高清洗速度,从而可提高清洗设备能力约30%。 2. 平板显示(LCD/OLED)产业方面,NF3 还可用作蚀刻剂,也用于液晶显示器(LCD)的加工。为此,近年来 NF3 需求量急剧增长,90 年代中期全球年用量不到 46 吨, 2013 年为 5100 吨。为满足日益增长的需求,世界各生产商均在积极扩

大生产能力,预计每年将继续增长约 15%。但是三氟化氮(NF3)的 GWP 值高达 10 800,今后的发展可能会为此受到一定的限制。3.太阳能电池: NF3 作为蚀刻和清洗气体也在太阳能电池制造行业广泛应用。

鉴于三氟化氮的毒性,国内众多电子、电镀企业多采用三氟化氮气体检测仪 对生产过程中的三氟化氮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, 三氟化氮的应用越来越广泛,三氟化氮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。由于三氟化氮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,国内尚无三氟化氮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

GBZ/T 223-2009 工作场所有毒气体检测报警装置设置规范

GB 12358-2024 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

未检索到三氟化氮气体检测仪的相关国际标准或建议。

四、制定过程

2025年1月至2025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,完成用于三氟化氮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三氟化氮气体检测仪校准方法研究,并初步拟定校准项目。

2025年4月至2025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。对影响三氟化氮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,研究建立能满足三氟化氮气体检测仪校准要求的计量校准方法与校准项目的制订,并进行三氟化氮气体检测仪校准规范初稿的编写。

2025年7月至2025年10月,将项目试验数据进行整理与分析,确定三氟化氮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三氟化氮气体检测仪的生产出厂指标以 及仪器使用客户对三氟化氮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。

仪器测量适用范围选择。目前三氟化氮气体检测仪的测量范围多为(0~20) μ mol/mol、(0~50) μ mol/mol、(0~100) μ mol/mol 和(0~200) μ mol/mol。报警设定值多为 3.0 μ mol/mol、10.0 μ mol/mol、15.0 μ mol/mol 和 25 μ mol/mol。

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》 表 1 三氟化氮的 OEL(PC-TWA)值为 12.5mg/m^3 ,约为 $10 \mu \text{mol/mol}$ 。

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》对测量范围及报警值设定规定如下:

- 5.5.1 第 2 条规定,有毒气体的测量范围应为(0~300)%OEL,当现有探测器的测量范围不能满足上述要求时,有毒气体的测量范围可为(0~30)% IDLH;
- 5.5.2 第 3 条规定,有毒气体的一级报警设定值应小于或等于 100%OEL,有毒气体的二级报警设定值应小于或等于 200%OEL。当现有探测器的测量范围不能满足测量要求时,有毒气体的一级报警设定值不得超过 5%IDLH,有毒气体的二级报警设定值不得超过 10%IDLH。

GBZ/T 223—2009《工作场所有毒气体检测报警装置设置规范》第 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,为超限倍数值; 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。

GB/T18664—2002 《呼吸防护用品的选择、使用与维护》附录 B 三氟化氮的 IDLH 为 2000 μmol/mol.

根据以上规范,如果测量范围为 300%OEL,测量范围为 3.3 μmol/mol,但是根据调研生产制造企业的数据及实际测试数据,目前的技术水平无法达到报警值为 1.1 μmol/mol,测量范围为 3.3 μmol/mol。因此本规范采用测量范围 30%IDLH,即 600 μmol/mol,一级报警值不超过 5%IDLH,即 100 μmol/mol 为规范上限。

综合以上信息, 故本规范适用于测量范围(0~1000) μmol/mol 的环氧乙烷气体检测仪的校准。

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,三氟化氮气体标准物质,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。大连大特气体有限公司也有生产,标准物质待批中,可以满足需要。

	编号	名称	研制机构	标准值	不确定度(k=2)
--	----	----	------	-----	-----------

编号 名称		研制机构	标准值	不确定度(k=2)	
GBW(E)062647	氦气中三氟化氮	广东省计量科学研究	(1~1000)	$U_{ m rel} = 3\%$	
GBW(E)062648	气体标准物质	院	μmol/mol		

4、仪器情况

三氟化氮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、800ppm。三氟化氮气体检测仪的厂家国外以HONEYWELL,COSMOS为主,国内仪器厂家以深圳安帕尔、深圳逸云天等厂家为主。目前国内厂家生产的三氟化氮检测仪绝大部分使用进口传感器,主要传感器厂家为Honeywell、COSMOS、英国CITY、日本费加罗Figaro等品牌,相同传感器不同厂家生产的三氟化氮气体检测仪性能比较接近,标定后能符合技术规范规定技术要求。但是受限于成本或者售价因素,发现部分国内厂家生产的同型号的三氟化氮气体检测仪可能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氟化氢等其他气体传感器代替三氟化氮传感器使用。

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三氟化氮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

1.1 查阅相关资料,从不同厂家、不同型号的仪器使用说明书中了解到仪器的主要性能指标见表 1。

表 1

型号	生产厂家	检测原 理	量程	说明书中备注 的示值误差	采样 方式
MOT200~HCN	深圳科尔诺 电子科技有 限公司	电化学	0~100	≤±5%	扩散/ 泵吸
TS4000	无锡格灵通 安全装备有 限公司	电化学	0~100	/	泵吸

MP100	盟莆安电子 (上海)有 限公司	电化学	0.1~100	/	扩散
GAXT-Z-DL	BW	电化学	0~30	±5%FS	扩散
ZR - 110	青岛众瑞智 能仪器股份 电化学 0~50 有限公司		0~50	/±5%FS	扩散
MOT200~II - HCN	深圳科尔诺 电子科技有 限公司	电化学	0~50\0~500\ 0~1000	±5%FS	泵吸式
GND - 20	艾克思电子 科技(常州) 有限公司	电化学	0~50	±5%FS	扩散/ 泵吸
X - am 7000	德尔格安全 设备(中国) 有限公司	电化学	0~50	±5%FS	泵吸
PLT - 500S	深圳市普利 5 通电子科技 电化学 0~50 有限公司		±5%FS	扩散	
TD500~SH-NF	北京天地首 和科技发展 有限公司	电化学等	0~1/10/99/99 0/5000 等可 选	依量程而定	扩散
MIC-500S-NF (固定式)	深圳市逸云 天电子有限 公司	1 H1/1/92/1		±5%FS	扩散
MS600~NF (便携 式)	深圳市逸云 天电子有限 公司	电化学	0~10/100 等 可选	±5%FS	泵吸式
SK-600~NF-Y	深圳市东日 瀛能科技有 限公司	电化学	0~100 (量程 可定制)	±5% F.S.	扩散/ 泵吸
GCT-GAS	湖南省拓安 仪器有限公 司	电化学	0~10/100 等 可选	±5% F.S.	泵吸
NFS-NF3	深圳市纽福 斯科技有限 公司	红外	1000、5000	±5% F.S.	扩散
ERUN-PG51NF (固定式)	河南豫安电 子科技有限 公司	电化学	0~50 或 0~1000 可选	±5% F.S.	扩散
TS4000	无锡格灵通 安全设备有 限公司	电化学	0~100	±5% F.S.	扩散
GND-20*	艾克思电子 科技(常州) 有限公司	电化学	0~50	±5% F.S.	泵吸式

GX-6000	日本理 研计器	电化学	0 ~ 50 / 0 ~ 100	$\leq \pm 3\%$ F.S.	扩散/ 泵吸
TP-70DG	日本理 研计器	电化学	0 ~30	$\leq \pm 1\%$ F.S.	泵吸
ToxiRAE Pro (PGM-1860)	美国华 瑞科学仪器	电化学	0 ~ 50	±3% F.S.	扩散
GasBadge Pro	美国英 思科	电化学	0 ~ 50	±5% F.S.	扩散
Xgard Bright	英国科 尔康	电化学	0 ~ 50	±2% F.S.	扩散
Altair Pro	美国梅 思安	电化学	0 ~ 50	±5% F.S.	泵吸式
GT-M100	深圳优倍安 气体报警器	电化学	0~100	/	扩散/ 泵吸
SGA-500	深圳市深国 安电子科技 有限公司	电化学	0~100	/	泵吸
PLT-400	深圳市橙蓝 智能科技有 限公司	电化学	0~100	$\leq \pm 3\%$ F.S.	扩散
JES-MS400SWN F3	基恩思(重 庆)电子有 限公司	电化学	0 ~ 50/100	±5% F.S.	扩散
BSA/QT-BJ 系列	深圳市贝斯 安智能科技 有限公司	电化学	0 ~ 50	±5% F.S.	扩散
AATL 系列	深圳市安帕 尔科技有限 公司	电化学/	0 ~ 50/100/1000/ 5000	±3% F.S.	泵吸式
AABX 系列	深圳市安帕 尔科技有限 公司	红外	1000/5000	±3% F.S.	扩散/ 泵吸
AASD 系列	深圳市安帕 尔科技有限 公司	电化学	0 ~ 50/100	±3% F.S.	扩散/ 泵吸

1.2 试验数据示值误差的实验结果及符合性见表 2.1~表 2.3。

表 2.1 三氟化氮气体检测仪示值误差测试结果汇总(标气类型:空气中三氟化氮)

型号	制造厂	编号	标准值/ µmol/mol	平均值/ µmol/mol	绝对误差/ μmol/mol	相对误差/ %	规范要求	符合性
A DEC D	深圳市安	25011400	5.00	4.70	-0.30	-6.0		符合
APEG-B X-NF3	帕尔科技	2 001	10.0	9.80	-0.20	-2.0		符合
71 111 3	有限公司	2-001	15.0	14.8	-0.20	-1.3	±10%	符合
APEG-T		25012100	207	202	-5	-2.4		符合
-NF3	帕尔科技	1-001	494	500	6	1.2		符合

	有限公司		785	779	-6	-0.8		符合	
			207	205	-2	-1.0		符合	
APEG-T	深圳市安 帕尔科技	25011400	494	484	-10	-2.0		符合	
-NF3	有限公司	1-001	785	778	-7	-0.9		符合	
APEG-T	深圳市安	25011400	21.0	21.4	0.40	1.9		符合	
-NF3	帕尔科技 有限公司	1-002	50.0	49.0	-1.00	-2.0		符合	
	DWA 7		80.0	79.1	-0.90	-1.1		符合	
APEG-T	深圳市安	25011400	5.00	4.92	0.08	-1.6		符合	
-NF3	帕尔科技	1-003	12.50	12.63	0.13	1.0		符合	
	有限公司		20.0	20.0	0	0		符合	
	中船重工		10.0	8.8	1.2	-12		符合	
	第七一八 研究所邯		18.0	16.4	1.6	-8.9		符合	
LBN-30 1	研究所 郭派瑞节 能控制技 术有限公 司	24011400	24.0	23.1	0.9	-3.8		符合	
	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	•		207	174.2	-32.8	-15.8		不符合
MS400~		25A0607	497	472.3	-21.7	-4.4		符合	
NF3		4	785	781.0	-4.0	-0.5		符合	
	深圳市逸		207	196.2	-10.8	-5.2		符合	
MS400~	云天电子有限公司	由子 2502003	497	487.8	-6.2	-1.3		符合	
NF3		7	785	774.8	-10.2	-1.3		符合	
	深圳市逸 云天电子	_{- 天由子} 25C2003	207	188.4	-18.6	-9.0		符合	
MS400~			497	487.5	-6.5	-1.3		符合	
NF3	有限公司	8	785	775.4	-9.6	-1.2		符合	
	深圳市纽		207	205.33	-1.67	-0.81		符合	
NFS-NF	福斯科技	Y250822 009-001	494	494.67	0.67	0.13		符合	
3	有限公司	009-001	785	761.67	-23.33	-2.97		符合	
MIDAS-		25/62968	21	19.33	-1.67	-7.94		符合	
	Honeywell	0	24	23.67	-0.33	-1.39		符合	
(红外)	海加土海		32	32.67	0.67	2.08		符合	
MS600-	深圳市逸 云天电子	25F12039	207 494	185.53 484.17	-21.47 -9.83	-10.37 -1.99		不符合 符合	
NF3	有限公司	23112039	785	792.33	7.33	0.93		符合	
TA-NO	深圳市安 帕尔科技 有限公司	Y250822 008-001	21	20.77	-0.23	-1.11	±10%	符合	
	汉威科技		21	21.30	0.30	1.43		符合	
GTQ-BS 03	集团股份	份 39042400	50	49.73	-0.27	-0.53		符合	
	有限公司		80	77.53	-2.47	-3.08		符合	

表 2.2 三氟化氮气体检测仪示值误差测试结果汇总(标气类型: 氮气中三氟化氮)

型号	制造厂	编号	标准值/ µmol/mol	平均值/ µmol/mol	绝对误差/ μmol/mol	相对误差/	规范要求	符合性
APEG-B	深圳市安	25011400	5.00	4.90	-0.10	-2.0	± 100/	符合
X-NF3	帕尔科技	2-001	10.0	10.3	-0.30	-3.0	$\pm 10\%$	符合

	有限公司		15.0	14.7	-0.30	-2.0	符合
APEG-T	深圳市安 帕尔科技	25012100	193	173	-20	-10.4	不符合
-NF3	有限公司	1-001	511	511	0	0.0	符合
	11100		768	777	9	1.2	符合
APEG-T	深圳市安	25011400	193	192	-1	-0.5	符合
-NF3	帕尔科技	1-001	511	512	1	0.2	符合
	有限公司		768	767	-1	-0.2	符合
A DEC. T	深圳市安	25011400	24.0	23.7	-0.3	-1.3	符合
APEG-T -NF3	帕尔科技	25011400 1-002	50.0	48.5	-1.5	-3.0	符合
-141 5	有限公司	1-002	80.0	79.8	-0.2	-0.3	符合
	深圳市安		5.00	4.77	-0.23	-4.6	符合
APEG-T	帕尔科技	25011400	12.50	12.39	0.11	0.9	符合
-NF3	有限公司	1-003	20.0	20.28	0.28	1.4	符合
	中船重工		10.0	9.5	-0.5	-5.0	符合
	第七一八		18.0	17.6	-0.4	-2.2	符合
LBN-30	研究所邯	24011400	10.0	17.0	0.7	2.2	13 11
1	鄭派瑞节 能控制技 术有限公 司	1	24.0	24.1	0.1	-0.4	符合
	深圳市逸		193	161.4	-31.6	-16.4	不符合
MS400~ NF3	云天电子	25A0607 4	511	492.5	-18.5	-3.6	符合
INF 3	有限公司	4	768	767.0	-1.0	-0.1	符合
	深圳市逸 云天电子 有限公司		193	191.8	-1.2	-0.6	符合
MS400~		25C2003 7	511	506.2	-4.8	-0.9	符合
NF3			768	763.1	-4.9	-0.6	符合
	\		193	190.7	-2.3	-1.2	符合
MS400~	深圳市逸云天电子	25C2003	511	506.4	-4.6	-0.9	符合
NF3	有限公司	8					
			768	765.7	-2.3	-0.3	符合
NFS-NF	深圳市纽	Y250822	193	211.00	18.00	9.33	符合
3	福斯科技 有限公司	009-001	511 768	512.00 756.00	1.00 -12.00	0.20 -1.56	符合符合
MIDAS-	D MY A H		10	9.00	-12.00	-10.00	不符合
E-XHF	Honeywell	25/62968	20	20.00	0.00	0.00	符合
(红外)] , , , , ,	0	24	23.67	-0.33	-1.39	符合
MS600-	深圳市逸		193	190.33	-2.67	-1.38	符合
NF3	云天电子	25F12039	511	511.33	0.33	0.07	符合
1113	有限公司		768	763.67	-4.33	-0.56	符合
TANG	深圳市安	Y250822	5	4.48	-0.52	-10.33	不符合
TA-NO	帕尔科技	008-001	15	14.63	-0.37	-2.44	符合
	有限公司		20	19.52 19.93	-0.48 -0.07	-2.40 -0.33	符合符合
GTQ-BS	汉威科技 集团股份	39042400	50	49.80	-0.07	-0.33	符合
03	集团版份 有限公司	0002	80	79.83	-0.20	-0.40	符合
	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			,,,,,,			13 H

表 2.3 三氟化氮气体检测仪示值误差测试结果汇总(标气类型: 氦气中三氟化氮)

型号	制造厂	编号	标准值/ µmol/mol	平均值/ µmol/mol	绝对误差/ μmol/mol	相对误差/ %	规范要求	符合性
	深圳市安		5.00	4.8	-0.2	-4.0		符合
APEG-B X-NF3	帕尔科技	25011400 2-001	10.0	9.8	-0.2	-2.0		符合
A-INI'S	有限公司	2-001	15.0	14.2	-0.8	-5.3		符合
	- 1 川口 が、 不はよウ		199	186	-13	-6.5		符合
APEG-T -NF3		25012100 1-001	476	466	-10	-2.1		符合
-11173		1-001	818	810	-8	-3.9		符合
	深圳市安		199	194	-5	-2.5		符合
APEG-T -NF3	帕尔科技	25011400 1-001	476	471	-5	-1.0		符合
-111/3	有限公司	1-001	818	806	-12	-1.5		符合
	深圳市安		28.0	27.1	-0.9	-3.2		符合
APEG-T -NF3	帕尔科技	25011400	50.0	47.9	-2.1	-4.2		符合
-INI'3	有限公司	1-002	80.0	77.2	-2.8	-3.5		符合
	深圳市安		5.00	4.84	-0.16	-3.2		符合
APEG-T -NF3	帕尔科技有限公司	25011400 1-003	12.50	12.16	-0.34	-2.7		符合
-N1'3		司 1-003	20.0	19.30	-0.70	-3.5	100/	符合
	中船重工		10.0	9.5	-0.5	-5.0	$\pm 10\%$	符合
	第七一八 研究所邯	24011400 1	18.0	17.6	-0.4	-2.2		符合
LBN-30 1	鄭派瑞节 能控制技 术有限公 司		24.0	23.7	-0.3	-1.3		符合
N 60 400	深圳市逸 云天电子 有限公司	天电子 23 A 0 6 0 /	199	194.2	-4.8	-2.4		符合
MS400~ NF3			476	474.4	-1.6	-0.3		符合
1413			818	811.2	-6.8	-0.8		符合
3.50.400	深圳市逸	2.502002	199	196.7	-2.3	-1.2		符合
MS400~ NF3	云天电子	25C2003 7	476	472.7	-3.3	-0.7		符合
1113	有限公司		818	812.3	-5.7	-0.7		符合
	次加主海		199	195.4	-3.6	-1.8		符合
MS400~	深圳市逸 云天电子	25C2003	476	472.2	-3.8	-0.8		符合
NF3	有限公司	8	818	813.8	-4.2	-0.5		符合
NFS-NF	深圳市纽	Y250822	通气后,满量程	/	/	/		不符合
3	福斯科技 有限公司	009-001	通气后,满量程	/	/	/		不符合
MIDAS-	有限公司		通气后,满量程	9.00	-1.00	-10.00%		不符合不符合
E-XHF	Поветь 11	25/62968	20	20.00	0.00	0.00%		符合
(Honeywell	0						
(红外)			26	26. 67	1.67	6. 67%		符合
MS600-	深圳市逸	25E12020	199	181. 20	-17. 80	-8. 94%		符合
NF3	云大电子 有限公司	25F12039	476	478. 93	2.93	0. 62%		符合
TANO		V250022	818	809. 43	-8. 57	-1.05%		符合
TA-NO	深圳市安	Y250822	10	9. 41	-0.59	-5. 93%		符合

	帕尔科技	008-001	15	14. 51	-0.49	-3. 24%	符合
	有限公司		20	19. 58	-0.42	-2. 12%	符合
	汉威科技		通气后,满量程	/	/	/	不符合
GTQ-BS 03	未四瓜仍	39042400 0002	通气后,满量程	/	/	/	不符合
	有限公司	0002	通气后,满量程	/	/	/	不符合

1.3 技术指标主要参考了 GB12358—2006《作业场所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。允许误差定为±10%,同时考虑到三氟化氮标气的不确定度和吸附性等因素,绝对误差定位±10μmol/mol。两指标满足其一即可。通过大量相关实验,得到的实验数据表明,示值误差定为绝对误差±10μmol/mol 或相对误差±10%(满足其中之一),符合目前仪器的技术水平。如仪器测量范围为(0~20) μmol/mol 时,8台仪器中6台仪器能满足要求;仪器测量范围为(0~50) μmol/mol 时,3台仪器中2台能满足要求;仪器测量范围为(0~100) μmol/mol 时,18台仪器中15台能满足要求;仪器测量范围为(0~200) μmol/mol 时,4台仪器都能满足要求。

示值误差若定为 \pm 5%FS 时,不满足示值误差的测量不确定度与 MPEV 之比小于等于三分之一的要求。如仪器测量范围为(0~20) μ mol/mol 时,仪器可能产生的最大误差为 \pm 1 μ mol/mol。最大校准点浓度约为 16.0 μ mol/mol,扩展不确定度为 0.56 μ mol/mol。0.56 μ mol/mol,大于 1/3。

2 重复性

GB12358—2006 的技术要求是不大于 5%,实验数据显示,大部分仪器的重复性 1%~3%。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 5%。

3、响应时间

仪器响应时间反应的是仪器测量三氟化氮气体时的反应速度,在目前的实验数据中,配备了专用传感器的三氟化氮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 90s 左右,考虑到此类仪器的传感器还在快速发展阶段,定为 90s,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。

5、报警功能和报警动作值

报警功能和报警动作值参考 GB 12358-2024《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。

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. 环境条件

1. 环境温度

三氟化氮气体检测仪(电化学原理)在不同温度下(- 10° C、 0° C、 20° C、 40° C) 试验验证,环境温度低于- 10° C时,对仪器的测量结果影响较大,超过示值误差要求。环境温度 0° C时,对仪器的测量结果影响不大,符合示值误差要求。考虑气体标准物质证书中的正确使用说明:为确保标准物质的完整性,标准物质的使用温度应高于 5° C。故本规范对环境温度的规定为: $(5^{\circ}$ 40) $^{\circ}$ C,与标准物质的使用温度一致。仪器在不同温度下的实验数据见下表 3。

表 3	单位:	μmol/mol
-----	-----	----------

仪器编号	气体标准物质	-10°C	0°C	20°C	40°C
1	50	45.3	48.2	49.1	53.3
2	50	46.3	48.6	51.8	53.1
3	50	41.2	49.3	51.2	56.9

4	50	44.8	48.2	50.3	53.8
5	50	41.2	48.0	51.3	52.3

2 工作环境要求

由于三氟化氮气体的毒性大,易吸附。因此在用三氟化氮标气校准仪器时,应在通风橱内进行或保持通风,操作需做好相关安全保护。

- 3. 校准用计量器具及配套设备
- 3.1 气体标准物质
- 3.1.1 国内的有证气体标准物质,测量范围在(1.00 \sim 1000) μ mol/mol,相对不确定度 U_{rel} =3%,k=2。

3.1.2 不同的平衡气对测量结果的影响

根据实验数据,气体标准物质的平衡气(空气、氮气)不一样时,对仪器测量结果的影响较小,不同平衡气实验数据见表 5。在实际测试过程中,电化学传感器内部总有部分空间存在一定量的空气,所以当被测气体中没有氧气存在的时候,其内部空间中的氧会补充进来参与反应,一般而言,使用氮气做平衡气时,在(10~20)min之内是不会对传感器信号输出有多少影响的,反而是不同阀门、管路等对测量结果的影响比不同平衡气对测量结果的影响更大。

依据气体标准物质的测量范围及技术参数,本规范气体标准物质规定为三氟化氮有证气体标准物质,相对扩展不确定度不大于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不大于3%, *k*=2。

3.2 减压器及管路

考虑到环氧乙烷气体的强吸附性,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,不使用橡胶的管路、密封件或膜片,以保证其量值的准确性和稳定性。

九、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,制定完成了三氟化氮气体检测仪校准规范。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、技术要求及校准方法与国家(行业)标准、技术规范相符合。

附录 A 各型号三氟化氮气

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/m ol	重复性
MOT200~HCN	深圳科尔诺电子科 技有限公司	电化学	0~100	≤±5%	0.01	≤2%
TS4000	无锡格灵通安全装 备有限公司	电化学	0~100	/	/	≤2%
MP100	盟莆安电子(上 海)有限公司	电化学	0.1~100	/	0.1	€2%
GAXT-Z-DL	BW	电化学	0~30	±5%FS	0.1	€2%
ZR - 110	青岛众瑞智能仪器 股份有限公司	电化学	0~50	/±5%FS	0.1	≤2%
MOT200~II - HCN	深圳科尔诺电子科 技有限公司	电化学	0~50, 0~500, 0~1000	±5%FS	/	≤2%
GND - 20	艾克思电子科技 (常州)有限公司	电化学	0~50	±5%FS	0.01	≤1%
X - am 7000	德尔格安全设备 (中国)有限公司	电化学	0~50	±5%FS	/	/
PLT - 500S	深圳市普利通电子 科技有限公司	电化学	0~50	±5%FS	/	/
TD500~SH-NF	北京天地首和科技 发展有限公司	电化学等	0~1/10/99/990/ 5000 等可选	依量程而定	/	/
MIC-500S-NF (固定式)	深圳市逸云天电子 有限公司	电化学/红外	0~10/50/100/10 00/5000 等可选	±5%FS	/	/
MS600~NF (便 携式)	深圳市逸云天电子 有限公司	电化学	0~10/100 等可选	±5%FS	/	/
SK-600~NF-Y	深圳市东日瀛能科 技有限公司	电化学	0~100 (量程可 定制) ±5% F.S. 0.1		0.1	≤2%
GCT-GAS	湖南省拓安仪器有 限公司	电化学	0~10/100 等可选	±5% F.S.	1	≤2%
NFS-NF3	深圳市纽福斯科技 有限公司	红外	1000、5000	±5% F.S.	10	≤2%

型号	厂家	测量原理	测量范围 µmol/mol	示值误差	分辨率 µmol/m ol	重复性
ERUN-PG51NF (固定式)	河南豫安电子科技 有限公司	电化学	0~50 或 0~1000 可选	±5% F.S.	0.01 或 0.1	≤1%
TS4000	无锡格灵通安全设 备有限公司	电化学	0~100	±5% F.S.	0.1	≤2%
GND-20*	艾克思电子科技 (常州)有限公司	电化学	0~50	±5% F.S.	0.1	≤2%
GX-6000	日本理研计器	电化学	0 ~ 50 / 0 ~ 100	≤±3% F.S.	0.1	€2%
TP-70DG	日本理研计器	电化学	0~30	≤±1% F.S.	0.1	≤1%
ToxiRAE Pro (PGM-1860)	美国华瑞科学 仪器	电化学	0 ~ 50	±3% F.S.	0.1	≤2%
GasBadge Pro	美国英思科	电化学	0 ~ 50	±5% F.S.	0.1	≤2%
Xgard Bright	英国科尔康	电化学	0 ~ 50	±2% F.S.	0.1	≤2%
Altair Pro	美国梅思安	电化学	0 ~ 50	±5% F.S.	0.1	≤1%
GT-M100	深圳优倍安气体报 警器	电化学	0~100	/	/	€2%
SGA-500	深圳市深国安电子 科技有限公司	电化学	0~100	/	/	≤2%
PLT-400	深圳市橙蓝智能科 技有限公司	电化学	0~100	≤±3% F.S.	0.01	≤2%
JES-MS400SW NF3	基恩思(重庆)电 子有限公司	电化学	0 ~ 50/100	±5% F.S.	0.1	≤2%
BSA/QT-BJ 系 列	深圳市贝斯安智能 科技有限公司	电化学	0 ~ 50	±5% F.S.	0.1	≤2%
AATL 系列	深圳市安帕尔科技 有限公司	电化学/红外	0 ~ 50/100/1000/50 ±3% F.S. 0 00		0.1	≤1%
AABX 系列	深圳市安帕尔科技 有限公司	红外	1000/5000	±3% F.S.	0.1	≤2%
AASD 系列	深圳市安帕尔科技 有限公司	电化学	0 ~ 50/100	±3% F.S.	0.1	≤1%

附录 B 各型号三氟化氮气体传感器技术参数汇总

品牌	型号	检测原理	量程	最大荷载	分辨率	输出信号	T9 0	寿命	备注
英国 CITY	HCN 3E 30 F (4, 7)	电化学	0~30 ppm	30 ppm	<0.2 ppm	60 nA/ppm ±15 nA/ppm	<5 0 s	>1 8 个 月	3 电极,无偏压
英国 CITY	4HN	电化学	0~50 ppm	100 ppm	0.5 ppm	0.10 ± 0.02 μA/ppm	<2 00 s	>2 4 个 月	3 电极,无偏压
SolidsenS 速丽德	4HCN-50 (7HCN-50)	电化学	/	/	/	0.10 ± 0.02 μA/ppm	<1 20 s	24 个 月	3 电极,无偏压
英国 CITY	7HCN (3HCN)	电化学	0~100 ppm	200 ppm	0.5 ppm	0.10 ± 0.02 μA/ppm	<2 00 s	>2 4 个 月	3 电极 , 无

									偏压
英国阿尔法	HCN-A1 (4)	电化学	/	150 ppm	0.05 ppm	60~80 nA/ppm	<4 5 s	>2 4 个 月	3 电极,无偏压
英国阿尔法	HCN-B1 (7)	电化学	/	/	/	80~120 nA/ppm	<7 0 s	>2 4 个 月	3 电极,无偏压
日本费加 罗 Figaro	NF3-50	电化学	0~50 ppm	/	/	/	/	>2 4 个 月	3 电极,无偏压
美国霍尼 韦尔 Honeywell	MIDAS-E- XHF	电化学	0~40 ppm	/	0.1 ppm	/	<1 10 s	>2 4 个 月	3电极,无偏压
武汉四方	GS-F-NF3- 100	电化学	0~100p m	200 ppm	0.1 ppm	40±10 nA/ppm	≤5 0 s	2 年	3 电极,无偏压
日本 FIGARO	TGS832	半导体	1~100p pm	/	1pp m	/	/	/	3 电极,无偏压

美国霍尼 韦尔 (Honeyw ell)	XCD - NF3	电化学	0~100p pm	/	0.1p pm	/	< 90S	2 - 3 年	3 电极,无偏压
瑞士 Membrap or	HF/M-10	电化学	0~10pp m	20pp m	0.1p pm	/	< 60 S	>2 4 个 月	3 电极,无偏压
炜盛	ME3-HF	电化学	0~10 ppm	100 ppm	0.1 ppm	0.4±0.15μA /ppm	≤9 0 s	2 年	3 电极,无偏压
EOC	EOC-GDM -NF3	红外	40ppm	40pp m	1pp m	/	≤8 s	5 年	数字信号,无偏压
苏州诺联 芯	LARK-1M NF3	红外	100pp m	100pp m	1pp m	/	≤1 0s	5 年	数字信号,无偏压
深圳圣凯安	NE-SENSO R	红外	1000pp m	1000p pm	1pp m	/	≤5 0s	5 年	数字信号,无偏

									压
武汉致拓	IRS7 NF3	红外	1000pp m	5000p pm	1pp m	/	≤5 0s	5 年	数字信号,无偏压
德国 Sensorix	HF 10 (7)	电化学	0~10pp m	10pp m	0.1p pm	/	≤9 0s	2 年	3 电极,无偏压
瑞士梦巴波	HF/C-10	电化学	0~10pp m	10pp m	0.1p pm	/	≤9 0s	2 年	3 电极,无偏压