

氰化氢气体检测报警仪发展现状及校准方法探讨

王欣新

河北省计量监督检测研究院

[摘要] 氰化氢气体检测报警仪可以检测氰化氢气体的浓度,起到泄漏报警的作用,从而保护人员的生命安全。针对氰化氢气体检测仪的原理及性能进行研究,探讨出一种氰化氢气体检测仪的校准方法。

[关键词] 氰化氢气体检测报警仪; 浓度监测; 校准方法

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.1624

一、行业背景

氰化氢气体检测报警仪主要用于化工、医药行业生产企业在生产过程中对作业场所环境中氰化氢气体的浓度监测和泄漏报警。

氰化氢物质主要用于丙烯腈和丙烯酸树脂及农药杀虫剂的制造,在化工和医药生产过程中经常作为中间体出现,常温下为液态物质,沸点为25.7℃,容易挥发变为气体,氰化氢气体为无色剧毒气体,氰化氢气体对人体危害极大,它能抑制呼吸酶,造成细胞内窒息。吸入少量氰化氢气体可能造成乏力、头痛、恶心、呼吸困难等症状,短时间内吸入高浓度氰化氢气体可能导致急性中毒。

鉴于氰化氢气体的危害性极大,在氰化氢作业环境中应配备固定式氰化氢气体检测报警仪及防护装置,在涉及氰化氢系统进行检测和抢修作业时,需携带便携式氰化氢气体检测报警仪。目前随着企业对从业人员安全防护的日益重视,氰化氢气体检测报警仪在近几年迅速增多,其广泛应用在化工、医药等行业。

存在的问题:

1. 氰化氢气体检测报警仪使用单位疏于安全管理,导致难以保证检测报警仪量值准确可靠和及时报警,存在较大安全隐患。
2. 目前国内尚无氰化氢气体检测报警仪的执行标准也没有制定统一的校准规范,缺少相应的计量技术指标。
3. 由于氰化氢气体属于剧毒气体且化学性质不稳定,标准气体的配置难度加大,供应商很少,难以买到标准气体。标准气体的有效存期较短,一般为6个月,报警仪的平均检测成本较高。

二、仪器性能研究

仪器的检测原理主要有电化学和半导体两种方式,电化学原理在示值误差、重复性等指标上优于半导体原理,半导体原理的购买成本更低,两种原理都有厂家采用。仪器的使用方式分为固定式和便携式,采样方式分为吸入式和扩散式。仪器一般由检测单元、信号处理单元、报警单元和显示单元四部分组成,检测单元由气体传感器将环境

中检测到的氰化氢气体浓度信号进行采集,经信号处理单元运算放大后传输给显示单元和报警单元,显示单元通过数码管或液晶面板显示环境中氰化氢气体浓度值,同时可以输出(4~20)mA信号供远程终端采集显示,当浓度值达到报警设定值时,报警单元自动发出声光报警。仪器测量范围从(0.0~10.0) $\mu\text{mol/mol}$ 至(0.0~100.0) $\mu\text{mol/mol}$ 都有企业使用,目前有量程选择上逐渐变小的趋势,(0.0~30.0) $\mu\text{mol/mol}$ 及以下的仪器逐渐增多。

氰化氢气体检测报警仪目前厂家所采用的出厂标定方式主要有直接标定和利用相关气体的交叉系数标定两种方式。直接标定是通入相应浓度的氰化氢气体标准物质进行标定,数值的准确性与气体标准物质、人员操作、环境条件相关。利用气体传感器对和氰化氢气体相关的气体如硫化氢同样产生电信号的特性,根据两者交叉相应系数,用硫化氢气体进行标定,得到的结果准确性不高,不容易溯源。

三、校准条件及技术指标要求

使用的校准装置的不确定度为 $U_{rel}=2.5\%$ $k=2$,测量的范围为(0.0~100.0) $\mu\text{mol/mol}$;

被检仪器为基于电化学原理的工业用氰化氢气体检测报警仪。所使用的标准物质为氮中氰化氢气体标准物质,相对扩展不确定度不大于3%, $k=2$;零点校准气为净化处理过的压缩空气或高纯氮气(99.999%);秒表分度值不大于0.1s;使用与气体标准物质钢瓶配套的防吸附不锈钢减压阀和不影响气体浓度的聚四氟乙烯管路材料。现场环境温度:(0~35)℃,相对湿度: $\leq 85\%$;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和采取安全措施。

根据氰化氢气体检测仪制造厂家提供的仪器性能参数和多次进行试验总结出的仪器性能指标来确定被检仪器的计量特性要求如表1

表1

校准参数	技术要求
示值误差	$\pm 10\%$

重复性	≤3%
响应时间	≤90s
报警功能	声光报警功能应正常
漂移	≤3% (测量上限值)

四、校准方法及校准过程

(一) 示值误差

在正常工作条件下, 仪器通电预热稳定后, 先通入零点气体和浓度不小于满量程80%的氰化氢气体标准物质, 校准仪器的零点和示值。然后分别通入浓度约为满量程80%、50%、20%的气体标准物质, 记录仪器稳定示值, 每点重复测量3次。按式(1)和式(2)计算各浓度点的示值误差 ΔC 和 $\Delta C'$:

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

$$\Delta C' = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中: \bar{C} —— 每种浓度3次示值的算术平均值, $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

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

(二) 重复性

仪器经预热用零点气校准仪器零点后, 通入约为满量程的50%的标准气体, 待示值稳定后记录读数 A_i , 重复检测6次, 按(3)式计算单次测量的相对标准偏差 s_r , 作为该仪器的重复性指标。

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

式中:

A_i —— 仪器第 i 次测量的示值;

\bar{A} —— 仪器示值的平均值;

n —— 测量次数。

(三) 响应时间

通入零点气体调整仪器零点后, 一般通入约为满量程50%的气体标准物质, 读取稳定示值, 停止通气, 让仪器回到零点。再通入上述标准物质, 同时启动秒表, 待示值升至稳定值的90%时, 停止秒表, 记下秒表显示的时间。按上述操作方法重复3次, 3次的算术平均值为仪器的响应时间。

(四) 报警功能的检查

通入浓度约为报警设定值1.5倍的气体标准物质, 使仪器出现报警动作, 观察仪器声光报警功能是否正常, 记录仪器显示的报警浓度值, 重复测量3次, 3次测量结果的算术平

均值为仪器的报警动作值。

(五) 漂移

在正常工作条件下, 通入零点气体, 将仪器调到零点, 记为 Z_0 。在通入约为满量程80%气体标准物质, 读取稳定示值为 S_0 , 而后通入零点气体, 对固定式仪器连续运行6h, 每间隔1h, 记录仪器的零点值为 Z_i , 通入上述同一气体标准物质记录仪器稳定示值为 S_i 。对便携式仪器连续运行1h, 按上述同样方法, 每间隔10min试验并记录读数一次。按(4)式计算零点漂移

$$\Delta Z_i = \frac{Z_i - Z_0}{FS} \times 100\% \quad (4)$$

取绝对值最大的 ΔZ_i 为仪器的零点漂移。

按公式(5)计算量程漂移:

$$\Delta S_i = \frac{(S_i - Z_i) - (S_0 - Z_0)}{FS} \times 100\% \quad (5)$$

取绝对值最大的 ΔS_i 为仪器的量程漂移。

五、结语

目前国内尚无氰化氢气体检测报警仪的国家标准也没有制定统一的校准规范, 文章在分析当前现状基础上, 通过试验和研究, 讨论该类仪器的校准方法, 校准装置的研制, 为企业提供校准服务做好准备, 为国家计量校准规范的起草提供试验基础。

参考文献:

- [1] 吴枰. 有毒气体监测分析方法的应用与研究[J]. 四川化工, 2015, 18(06): 14-17.
- [2] 汪秀国, 叶戈戈, 陈文善. 车间空气中氰化氢和氰化物测定方法的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2007(09)
- [3] 邢亚飞, 刘亚杰, 刘超, 张双保, 王玉玲, 陈渝, 王丽. 某金精矿直接氰化车间空气中有毒物质及其防护措施分析[J]. 中国卫生工程学, 2015, 14(03): 220-221+225.
- [4] 时作龙, 孙苑菡, 杜文霞, 唐虹, 王丽, 张延巍, 谢锋, 陈渝. 某炼钢厂工作场所空气中氰化氢浓度现状分析[J]. 中国卫生工程学, 2012, 11(02): 132-133.
- [5] 田宏梅, 马锁良. 可燃及有毒气体报警器的应用[J]. 中国仪器仪表, 2012(08): 53-56.

作者简介: 王欣新(1987-), 男, 石家庄, 河北省计量监督检测研究院安全防护室, 工程师、电子科学与技术学士学位, 研究方向: 化学量计量