

北京市地方计量技术规范

JJF(京) XXXX- XXXX

恶臭气体监测仪

Odor Gas Detectors

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

恶臭气体监测仪校准规范

Calibration Specification of Odor Gas

Detector

JJF(京) XXXX-XXXX

归口单位: 北京市市场监督管理局

主要起草单位: 北京市计量检测科学研究院

参加起草单位:北京清环宜境技术有限公司

华电智控(北京)技术有限公司

青岛和诚环保科技有限公司

本规范主要起草人:

潘一廷(北京市计量检测科学研究院)

张国城(北京市计量检测科学研究院)

杨振琪(北京市计量检测科学研究院)

潘素素(北京市计量检测科学研究院)

参加起草人:

王珍华(北京清环宜境技术有限公司)

姬红波(华电智控(北京)技术有限公司)

赵斌 (青岛和诚环保科技有限公司)

目 录

引	言		(II)
1.	范围		(1)
2.	概述		(1)
3.	计量:	特性	(1)
	3. 1	示值误差	(1)
	3.2	重复性	(1)
	3.3	响应时间	(1)
	3.4	稳定性	(1)
4.	校准	条件	(1)
	4. 1	环境条件	(1)
	4.2	测量标准及其他设备	(1)
5.	校准	项目和校准方法	(2)
	5. 1	示值误差	(2)
	5.2	重复性	(2)
	5. 3	响应时间	(3)
	5. 4	稳定性	(3)
6.	校准	结果表达	(3)
7.	复校	时间间隔	(4)
附表	录 A		(5)
附	录 B		(8)

引言

本规范依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分:标准化文件的结构和起草规则》、JJF 1001-2011 《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》的规定而制定。参考了 GB14554-1993《恶臭污染物排放标准》、HJ 905-2017《恶臭污染环境监测技术规范》、HJ 1262-2022《环境空气和废气 臭气的测定 三点比较式臭袋法》的相关内容。

本规范为首次制定。

恶臭气体监测仪

1. 范围

本规范适用于 0~10μmol/mol 恶臭气体监测仪的校准。

2. 概述

恶臭是指刺激嗅觉器官引起人们不愉快感觉及损害生活环境的异味气体,本文件主要指环境领域关注的8种恶臭污染物: 氨气、硫化氢、二硫化碳、苯乙烯、甲硫醇、甲硫醚、三甲胺、二甲基二硫醚。恶臭监测仪(下面简称"仪器")原理一般有电化学法、金属氧化物(电子鼻)、紫外差分光谱法(DOAS)、傅立叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)等技术。仪器一般由传感器、采样头、处理单元和显示单元等部分组成。

3. 计量特性

- 3.1 示值误差: ±5%FS。
- 3.2 重复性: ≤3%。
- 3.3 响应时间: ≤180s。
- 3.4 稳定性: ≤5%/4h。

以上指标不适用于合格性判定,仅供参考。

4. 校准条件

- 4.1 环境条件
- 4.1.1 环境温度: (15~35)℃。
- 4.1.2 相对湿度: ≤85%。
- 4.1.3 大气压力: (86~106) kPa。
- 4.1.4 供电电源: (220±22) V, (50±0.5) Hz。
- 4.1.5 其它:周围无明显影响校准系统正常工作的机械振动和电磁干扰。
- 4.2 测量标准及其他设备

4.2.1 标准物质

气体标准物质分别采用国家有证气体标准物质, $U_{rel} \leq 3\%$,k=2。

4.2.2 零点气体

采用纯度不小于 99.99%的氮气或合成空气(其中组成合成空气的氮气与氧气纯度均应不小于 99.99%)。

4.2.3 流量计

准确度级别不低于4.0级。

4.2.4 电子秒表

分辨力 0.01s。

4.2.5 减压阀和气体管路

应使用不与标准气体反应且不易吸附的材质,如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

5. 校准项目和校准方法

5.1 示值误差

仪器通电预热稳定后,参照仪器使用说明书,校准仪器的零点和量程。在测量范围内分别通入浓度约为满量程 20%,50%,80%的气体标准物质,测量并记录仪器稳定后的示值。每点重复测量 3 次。按式(1)计算仪器各校准点的示值误差:

$$\Delta C = \frac{\bar{c} - c_0}{c_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中:

ΔC——仪器的示值误差, umo1/mo1 或 mg/m³;

 \bar{c} ——仪器示值的算术平均值, μ mo1/mo1 或 mg/m³;

 C_0 ——通入仪器气体标准物质的浓度值, μ mo1/mo1 或 mg/m³。

5.2 重复性

仪器预热稳定后,分别通入约为满量程 80%的气体标准物质,记录仪器稳定后的示值,撤去气体标准物质,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。在相同条件下重复上述操作 6 次,按公式(2)计算重复性。

$$S_r = \frac{1}{\overline{c}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \overline{C})^2}{n-1}} \times 100\%$$
 (2)

式中:

 S_r ——仪器重复性;

 C_i — 第i次测量值, μ mo1/mo1 或 mg/m³;

 \overline{C} ——6 次测量的平均值, μ mo1/mo1 或 mg/m³:

n——测量次数, n=6。

5.3 响应时间

通入零点气体调整仪器零点后,再分别通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质,记录 仪器稳定后的示值,停止通气,让仪器回到零点。再通入上述气体标准物质,同时启动秒表, 待示值升至上述稳定值的 90%时,停止秒表,记下秒表显示的时间。按上述操作方法重复测量 3 次,3 次测量结果的算术平均值为仪器的响应时间。

5.4 稳定性

仪器校准零点后,分别通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质,读取稳定示值,作为仪器的初始值 C_1 ,让仪器连续运行 4h,每间隔 1h 通入一次标准气体,读取稳定示值 C_i 。按照公式(3)计算稳定性。

$$\delta_s = \frac{|c_i - c_1|}{c_1} \times 100\% \tag{3}$$

式中:

 δ 。一稳定性;

 C_i 一与初始值偏离最大的值, μ mol/mol 或 mg/m³;

 C_1 一仪器的初始值, $\mu \text{ mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

6. 校准结果表达

校准结果应反映在校准证书或校准报告上,校准证书或报告至少包括以下信息:

- a) 标题,如"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) 送校单位的名称和地址;
- 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受日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时,应对抽样程序进行说明;
- i) 对校准所依据的技术规范的标识,包括名称及编号;
- i) 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;
- 1) 校准结果及测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范的偏离的说明;
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、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。

7. 复校时间间隔

建议仪器复校时间间隔为1年。使用单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准原始记录(参考)格式

委托单号		
送检单位	校准地点	
仪器名称		
制造厂商	仪器编号	
1. 环境条件:		
温度℃	湿度%RH 大气压hPa 其他	

2. 校准使用的主要计量器具

長米思 力			准确度等级/最大		
标准器名	编号	测量范围	允许误差/测量不	证书编号/溯源单位	有效期至
称			确定度		

3. 示值误差

层体	标准值	测:	量值(μmol/m	平均值	示值误差	
气体	μmol/mol	1	2	3	μmol/mol	%FS
H ₂ S						
NH ₃						
CS_2						
C ₈ H ₈						
CH ₄ S						
C ₂ H ₆ S						
C ₃ H ₉ N						
$C_2H_6S_2$						

4. 重复性

气体			重复性				
411	1	2	3	4	5	6	%
H ₂ S							
NH ₃							
CS_2							
C ₈ H ₈							
CH ₄ S							
C ₂ H ₆ S							
C ₃ H ₉ N							
$C_2H_6S_2$							

5. 响应时间

气体		平均值(s)		
Q IT	1	2	3	170 [E. 187
H ₂ S				
NH ₃				
CS_2				
C ₈ H ₈				
CH ₄ S				
C ₂ H ₆ S				
C ₃ H ₉ N				
$C_2H_6S_2$				

6. 稳定性

气体		测量值(µmol/mol)							
Q P1	0h	1h	2h	3h	4h	%			

H ₂ S			
NH ₃			
CS ₂			
C ₈ H ₈			
CH ₄ S			
C ₂ H ₆ S			
C ₃ H ₉ N			
$C_2H_6S_2$			

本次示值误差测量结果的扩展不确定度为:

气体	扩展不确定度
H ₂ S	
NH ₃	
CS_2	
C ₈ H ₈	
CH ₄ S	
C ₂ H ₆ S	
C ₃ H ₉ N	
$C_2H_6S_2$	

校准员核验员	校准日期:	年	月日
--------	-------	---	----

附录 B

校准结果的不确定度评定示例

1 概述

- 1.1 校准方法:按照本校准规范对仪器进行校准。
- 1.2 环境条件:符合本校准规范规定的环境条件。
- 1.3 测量标准:以 GBW(E) 060829 氮中二硫化碳气体标准物质,相对扩展不确定度为 U_{rel} =2.0% (k=2)。
- 1.4 被校仪器:恶臭气体监测仪。

2 不确定度评定分析

2.1 测量模型

示值误差测量模型:

$$\Delta C = \bar{C} - C_{\rm s} \tag{1}$$

式中:

ΔC——示值误差, μ mol/mol;

 \bar{c} ——每种浓度 3 次示值的算术平均值, μ mo1/mo1;

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

2.2 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有:

- ——二硫化碳气体标准物质的定值不确定度;
- ——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。
- 2.3 标准不确定度评定
- 2.3.1 二硫化碳气体标准物质的定值引入的标准不确定度 $u_{\rm rel}(C_{\rm s})$

采用二硫化碳气体标准物质(或稀释后),相对扩展不确定度为 2.0%,包含因子k=2。则甲烷丙烷气体标准物质的定值引入的标准不确定度为:

$$u_{\rm rel}(C_{\rm s}) = \frac{2.0\%}{2}$$
 (2)

对于量程范围 (0~10) µ mol/mol 的仪器:

校准点 2.01 $\mu \text{ mol/mol}$: $u_{\text{rel}}(C_s) = 1.0\%$;

校准点 5.03 μ mo1/mo1: $u_{rel}(C_s) = 1.0\%$;

校准点 8.01 $\mu \text{ mol/mol}$: $u_{\text{rel}}(C_s) = 1.0\%$ 。

2.3.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u_{\rm rel}$ (\bar{C})

对被校便携式火焰离子化气体监测仪依次通入浓度为 $2.01~\mu\,\text{mol/mol}$ 、 $5.03~\mu\,\text{mol/mol}$ 、 $8.01~\mu\,\text{mol/mol}$ 的空气中甲烷丙烷气体标准物质,重复测量 $10~\chi$ 。具体测量结果见表 1.00

气体标准物		仪器示值(μmol/mol)								
质浓度值 μ mol/mol	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2. 01	2.01	2.05	2.04	2. 07	2.02	2. 01	2.05	1. 97	1. 95	2. 02
5. 03	5.05	4.98	5. 03	5. 01	5. 02	4. 95	5. 01	5. 03	5. 06	4. 95
8. 01	8.01	7.95	7. 98	8.06	8. 04	7. 97	7. 96	7. 97	8. 03	7. 97

表 1 各校准点测量结果

各校准点分别按式(3)计算实验标准偏差 s_r ,各校准点相应的标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{\mathcal{C}})$ 按式(4)计算。

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{10 - 1}} \times 100\%$$

$$u_{\text{rel}}(\bar{C}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} = \frac{s_r}{\sqrt{3}}$$
(4)

注: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n=3。

各校准点的实验标准偏差 s_r 与标准不确定度 $u_{rel}(\bar{C})$ 的计算结果见表 2。

表 2 各校准点的实验标准偏差 s_r 与标准不确定度 $u_{\mathrm{rel}}(\bar{\mathcal{C}})$ 的计算结果

气体标准物质浓度值 C_i	s_r	$u_{ m rel}(ar{\mathcal{C}})$
μ mol/mol	3r	arei (0)
2. 01	1.8%	1.1%
5. 03	0.8%	0.4%
8. 01	0.5%	0.3%

2.4 合成标准不确定度

2.4.1 合成标准不确定度计算公式

合成标准不确定度按式(5)计算:

$$u_{\rm crel}^{2}(\Delta C) = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}}\right)^{2} u_{\rm rel}^{2}(\bar{C}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_{\rm s}}\right)^{2} u_{\rm rel}^{2}(C_{\rm s})$$
 (5)

灵敏系数:

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1, \ \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

则:

$$u_{\text{crel}}^2(\Delta C) = u_{\text{rel}}^2(C_s) + u_{\text{rel}}^2(\bar{C})$$
 (6)

2.4.2 标准不确定度分量一览表

各标准不确定度分量一览表见表 3。

表 3 标准不确定度一览表

不确定度来源	气体标准物质浓度值 μ mo1/mo1	标准不确定度分量符号	相对标准不确定度
气体标准物质引入 的标准不确定度	2.01	$u_{ m rel}(\mathcal{C}_{ m s})$	1.0%
	5. 03		1.0%
	8. 01		1.0%
测量重复性引入的 标准不确定度	2. 01	$u_{\mathrm{rel}}(ar{\mathcal{C}})$	1.1%
	5. 03		0.4%
	8. 01		0.3%

2.4.3 合成标准不确定度计算

根据式(6),合成标准不确定度按式(7)计算:

$$u_{\rm crel}(\Delta C) = \sqrt{u_{\rm rel}^2(C_{\rm s}) + u_{\rm rel}^2(\bar{C})}$$
 (7)

对于量程范围 (0~10) μ mol/mol 的仪器:

校准点 2.01 $\mu \text{ mol/mol}$: $u_{\text{crel}} = 1.1\%$;

校准点 5.03 $\mu \text{ mol/mol}$: $u_{\text{crel}} = 1.1\%$;

校准点 8.01 $\mu \text{ mol/mol}$: $u_{\text{crel}} = 1.1\%$ 。

2.5 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(8)计算:

$$U_{\rm rel} = k \times u_{\rm crel}(\Delta C)$$
 (8)

对于量程范围 $(0^{\sim}10)$ μ mol/mol 的仪器,扩展不确定度为:

$$U_{\text{rel}} = 2.2\%, k = 2$$

3 结论

经验证,上述不确定度评定结果满足量值传递和溯源要求。