

北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

污染源挥发性有机物 (总烃、非甲烷总烃、苯系物) 在线监测系统校准规范

Calibration Specification of volatile organic compounds (TH, NMHC, BTEX)
for pollution source

(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

污染源挥发性有机物（总烃、非甲烷总烃
苯系物）在线监测系统校准规范

JJF(京) XXXX-XXXX

Calibration Specification of volatile organic
compounds (TH、NMHC、BTEX) for pollution source

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

河北省计量监督检测研究院

天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：华电智控(北京)技术有限公司

河北先河环保科技股份有限公司

本规范委托 XXXXXXXX 负责解释

目 录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 概述.....	(1)
3 计量特性.....	(1)
4 校准条件.....	(2)
5 校准项目和校准方法.....	(2)
6 校准结果表达.....	(5)
7 复校时间间隔.....	(5)
附录 A 原始记录格式.....	(6)
附录 B 校准证书(内页)格式(参考).....	(8)
附录 C 不确定度评定示例.....	(9)

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》的规定而制定。本规范的主要技术指标参考了 HJ 1012—2018《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》、HJ 1013—2018《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》和 HJ38-2017《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定气相色谱法》。

本规范为首次发布。

污染源挥发性有机物（总烃、非甲烷总烃、苯系物）在线监测系统

1. 范围

本规范适用于污染源挥发性有机物（总烃、非甲烷总烃、苯系物）在线监测系统的校准。

2. 概述

仪器利用色谱柱对甲烷、非甲烷总烃和苯系物进行分离，然后利用氢火焰离子化检测器对含碳化合物进行检测，从而实现各组分的定性和定量分析。仪器在环保监测、石油化工、工业涂装、包装印刷等领域有广泛应用。仪器主要由前处理、气路系统、检测系统、数据采集、传输与处理系统等部分组成。

3. 计量特性

3.1 示值误差

±5%（总烃和非甲烷总烃，以碳计）

±10.0%（苯系物）。

3.2 重复性

≤2%。

3.3 零点漂移和量程漂移

±3%FS/4h。

3.4 湿度干扰误差

通入 60%RH 湿度的标气，示值误差仍然满足要求。

注：以上指标不适用于合格性判别，仅供参考。

4. 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：（5~40）℃。

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。

4.2 测量标准及其他设备

4.2.1 气体标准物质

选用空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质作为总烃、非甲烷总烃校准的气体标准物质，标准物质的相对扩展不确定度应不大于 2.0% ($k=2$)；

选用氮中苯、甲苯、二甲苯混合标气作为苯系物校准的气体标准物质，苯系物标准物质的相对扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)；

4.2.2 零点气体

采用纯度不小于 99.999%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 99.999%）。

4.2.3 稀释装置

用于稀释高浓度气体标准物质的装置，最大稀释误差不超过 $\pm 1.5\%$ ，稀释后气体含量的相对扩展不确定度应满足 4.2.1 的要求。气体稀释装置应具有湿度控制功能，稀释后的标准气体相对湿度能够控制在 50% RH~70% RH (25℃) 范围内；

4.2.4 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。

4.2.5 温湿度传感器

用于测定加湿稀释后标准气体的温度和相对湿度，温度测量最大允许误差 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；相对湿度测量最大允许误差： $\pm 4\%$ RH。

5 校准项目和校准方法

按照仪器说明书要求对仪器进行预热，仪器运行稳定后，按图 1 所示连接气路。仪器量程为实际使用时的量程。校准时气体标准物质的流量和浓度点参照仪器说明书。通入零点气体，待读数稳定后，检查仪器零点；再按照相同条件通入高浓度气体标准物质进行量程校准，待读数稳定后，调整仪器的示值与气体标准物质浓度值一致。

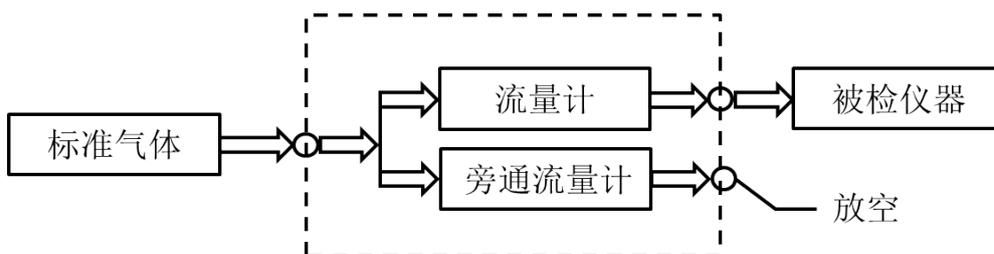


图 1 仪器校准示意图

5.1 示值误差

仪器通电预热稳定后，依次通入浓度约为仪器量程 20%、50%、80%的气体标准物质，待示值稳定后，读取示值，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值。按式（1）计算各浓度点的示值误差。

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

式中：

ΔC —— 示值误差，%；

\bar{C} —— 仪器示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ；

C_s —— 通入仪器气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

5.2 重复性

校准零点后，通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质，记录仪器稳定示值 C_i 。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，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（2）计算重复性。

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

式中：

S_r —— 相对标准偏差，%；

\bar{C} —— 6 次仪器示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ；

C_i —— 仪器示值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ；

n —— 测量次数， $n = 6$ 。

5.3 零点漂移和量程漂移

系统稳定运行后，通入零点气体，待示值稳定后记录为 Z_0 ；然后将浓度约为满量程 80%的气体标准物质通入系统采样口，待示值稳定后记录示值 S_0 ，撤去气体标准物质。系统连续

运行 4h, 每隔 1h 重复上述步骤一次, 并记录仪器的显示值 Z_i 和 S_i ($i=1, 2, 3, 4$)。按式(3)计算零点漂移:

$$\Delta Z_i = \frac{Z_i - Z_0}{R} \times 100\% \quad (3)$$

取绝对值最大的 ΔZ_i , 作为仪器的零点漂移。

按式(4)计算量程漂移:

$$\Delta S_i = \frac{(S_i - Z_i) - (S_0 - Z_0)}{R} \times 100\% \quad (4)$$

取绝对值最大的 ΔS_i 为仪器的量程漂移。

5.4 湿度干扰误差

通入浓度约为 80% 量程的(总烃和非甲烷总烃以碳计)干燥标准气体, 待测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值; 然后通入 60%RH(温度为 25 °C 条件下)的同等浓度标准气体, 测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值, 按公式(5)计算相对偏差作为湿度干扰误差。。

按公式(5)计算湿度干扰误差, 取绝对值最大的 Δ_i 作为仪器的湿度干扰误差。

$$\Delta_i = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

Δ_i — 湿度干扰误差, %;

C_i — 60%RH 的标准气体条件下, 待测仪器的 3 次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

C_s — 干燥气体条件下, 待测仪器的 3 次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

6 校准结果表达

6.1 校准结果处理

经校准后的监测仪应核发校准证书, 校准证书应符合 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求, 并给出各校准项目名称和测量结果以及扩展不确定度。校准原始记录格式(推荐性表格)见附录 A, 校准证书内页格式(推荐性表格)见附录 B。

6.2 校准结果的测量不确定度

监测仪校准结果的测量不确定度按 JJF 1059.1-2012 的要求评定, 校准结果测量不确定度评定示例见附录 C。

7 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、仪器本身质量等因素所决定，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，建议不超过 1 年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后，应对仪器重新校准。

附录 A

校准原始记录(参考)格式

委托单号_____证书编号_____

送检单位_____校准地点_____

仪器名称_____仪器型号_____

制造厂商_____仪器编号_____

1. 环境条件:

温度_____℃ 湿度_____%RH 大气压_____kPa 其他_____

2. 校准使用的主要计量器具

标准器名称	编号	测量范围	准确度等级/最大允许误差/测量不确定度	证书编号/溯源单位	有效期至

3. 示值误差

气体标准物质名称、浓度	仪器示值				示值误差 ΔC
	1	2	3	平均值	

4. 重复性

气体标准物质名称、浓度	仪器示值						相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6	

5. 湿度干扰误差

气体标准物质名称、浓度	湿度	仪器示值				干扰误差 Δ
		1	2	3	绝对值最大值	

6. 漂移

时间					
零点值					
量程值					
零点漂移 ΔZ_i			量程漂移 ΔS_i		

本次示值误差测量结果的扩展不确定度为：_____。

校准员_____核验员_____

校准日期：_____年_____月_____日

附录 B

校准证书（内页）格式（参考）

校准项目	校准结果
示值误差	
重复性	
零点漂移	
量程漂移	
湿度干扰误差	

附录 C

相对示值误差校准结果的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按照本校准规范对分析仪进行校准。

C.1.2 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.3 测量标准：空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质，相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%(k=2)$ 。

C.1.4 被校分析仪：污染源挥发性有机物在线监测系统规范。

C.2 测量模型

示值误差测量模型：

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

式中：

ΔC —— 相对示值误差；

\bar{C} —— 仪器示值的算术平均值；

C_s —— 通入仪器气体标准物质的浓度值。

C.3 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有：

——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、人员操作和被校分析仪的变动性等各种随机因素。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 气体标准物质的定值不确定度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ 的评定

采用的空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质，相对扩展不确定度为 2%，包含因子 $k=2$ 。

则气体标准物质的定值不确定度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ 为：

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{2\%}{2} = 1\% \quad (\text{C.2})$$

C.4.2 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 的评定

仪器依次通入浓度为 200 mg/m³、500 mg/m³、800 mg/m³的空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质，重复测量 6 次。具体测量结果见表 C.1。

表 C.1 各校准点测量结果

气体标准物质 浓度值 mg/m ³	分析仪示值(mg/m ³)					
	1	2	3	4	5	6
200	199	199	201	199	199	202
500	497	495	503	497	496	497
800	799	796	806	794	795	799

各校准点分别按式 (C.3) 计算相对标准偏差 S_r ，各校准点相应的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 按式 (C.4) 计算。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{6-1}} \times 100\% \quad (\text{C.3})$$

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

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分析仪示值，故 $n=3$ 。

各校准点的相对标准偏差 S_r 与相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 的计算结果见表 C.2。

表 C.2 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

标准值 mg/m ³	平均值 mg/m ³	S_r %	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$ %
200	200	0.6%	0.4
500	498	0.6%	0.4
800	798	0.5%	0.3

C.5 合成标准不确定度的评定

C.5.1 合成标准不确定度计算公式

由测量模型： $\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% = (\frac{\bar{C}}{C_s} - 1) \times 100\%$ ，且相对不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 与 $u_{\text{rel}}(C_s)$

之间互不相关，所以：

$$u_{\text{crel}}(\Delta C) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{C}) + u_{\text{rel}}^2(C_s)} \quad (\text{C.5})$$

C.5.2 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 C.3。

表 C.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 mg/m ³	标准不确定度分量符号	标准不确定度值
气体标准物质定值引入的标准不确定度	200	$u_{\text{rel}}(C_s)$	1.0%
	500		1.0%
	800		1.0%
测量重复性引入的标准不确定度	200	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	0.4%
	500		0.4%
	800		0.3%

C.5.3 合成标准不确定度计算

各校准点的相对合成标准不确定度按式 u_{crel} 按式 (C.5) 计算结果如下：

$$\text{校准点 } 200 \text{ mg/m}^3: u_c = \sqrt{(1.0\%)^2 + (0.4\%)^2} = 1.05\% ;$$

$$\text{校准点 } 500 \text{ mg/m}^3: u_c = \sqrt{(1.0\%)^2 + (0.4\%)^2} = 1.05\% ;$$

$$\text{校准点 } 800 \text{ mg/m}^3: u_c = \sqrt{(1.0\%)^2 + (0.30\%)^2} = 1.08\% .$$

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各校准点示值误差的相对扩展不确定度按式 (C.6) 计算：

$$U_{\text{rel}} = k \times u_{\text{crel}}(\Delta C) \quad (\text{C.6})$$

校准点 200 mg/m^3 ： $U_{\text{rel}} = 2 \times u_{\text{crel}}(\Delta C) = 2.1\%$ ；

校准点 500 mg/m^3 ： $U_{\text{rel}} = 2 \times u_{\text{crel}}(\Delta C) = 2.1\%$ ；

校准点 800 mg/m^3 ： $U_{\text{rel}} = 2 \times u_{\text{crel}}(\Delta C) = 2.2\%$ 。
