



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

大气预浓缩仪校准规范

Calibration Specification for Atmospheric Pre-concentrator

(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

大气预浓缩仪校准规范

Calibration Specification for
Atmospheric Pre-concentrator

JJF(京) xx-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：中国计量测试学会

北京雪迪龙科技股份有限公司

北京博赛德科技有限公司

本规范委托 XXXXXXXX 负责解释

目 录

引 言.....	II
1 范围.....	1
2 概述.....	1
3 计量性能要求.....	1
4 计量器具控制.....	1
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.....	6
附录 B.....	9
附录 C.....	11

引 言

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》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定的基础性系列规范。

本规范参考了 GB/T 37185-2018《气体分析 室内挥发性有害有机物的测定“SUMMA 罐-硅烷化管”采样气相色谱/质谱联用(GC/MS)法》、HJ 1010-2018《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》和 HJ 1078-2019《固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法》。

本规范为首次发

大气预浓缩仪校准规范

1 范围

本规范适用于环境空气挥发性有机物监测用大气预浓缩仪的校准。

2 概述

由于环境空气中挥发性和半挥发性有机物浓度较低，难以直接进行检测，一般通过大气预浓缩仪（下文简称“仪器”）对环境空气挥发性组分进行浓缩后再进行检测。

仪器通过液氮制冷、电制冷、毛细管等浓缩原理，捕集目标化合物，然后通过加热或压力变化等条件，快速解吸出目标化合物，进而达到对目标化合物进行浓缩的目的。

包括进样装置和预浓缩装置。进样装置应具有自动定量取样及自动添加标准气体、内标气体的功能。预浓缩装置应能去除样品中氮气、氧气、二氧化碳、水分等无机杂质，同时应能捕集并浓缩样品中挥发性有机物。

3 计量性能要求

3.1 气路系统密封性

正压试验时，试验压力300 kPa，15 min的压力变化应不大于试验压力的2%。

负压试验时，试验压力-50 kPa，15 min 的压力变化应不大于3 kPa。

3.2 浓缩后浓度示值误差

±20%。

3.3 重复性

≤5%。

3.4 稳定性

≤5%/1h。

3.5 系统残留

≤0.1nmol/mol。

注：以上各项指标不用于合格性判定，仅作参考。

4 计量器具控制

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：（15~35）℃。

4.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

4.1.3 大气压力： $(86\sim 106)$ kPa。

4.1.4 供电电源：电压 (220 ± 22) V，频率 (50 ± 1) Hz。

4.1.5 其他：周围无有机溶剂和其他挥发性有机物的干扰。

4.2 校准用计量器具及配套设备

4.2.1 标准物质：氮中苯、甲苯、对二甲苯气体标准物质，国家有证标准物质，扩展不确定度应不大于 3% ($k=2$)。

4.2.2 稀释装置：最大允许误差 $\pm 1\%$ FS。

4.2.3 零点气体：采用纯度不小于 99.999% 的高纯氮气或合成空气（其中组成合成空气的氮气与氧气纯度均应不小于 99.999% ）。

4.2.4 分析仪器：气相色谱仪（FID 检测器）满足 JJG 700-2016 气相色谱仪检定规程要求；气相色谱-质谱联用仪满足 JJF 1164-2018 气相色谱-质谱联用仪校准规范要求。

4.2.5 压力表：分辨力不低于 0.1 kPa。

4.2.6 真空表：分辨力不低于 0.1 kPa。

4.2.7 电子秒表：最大允许误差： ± 0.10 s/h。

4.2.8 减压阀和气体管路

应使用不与气体标准物质反应且无吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

注：氮中苯、甲苯、对二甲苯均为有害气体，试验操作需在通风条件下进行。

5 校准项目和校准方法

5.1 仪器的调整

校准介质选用纯氮，浓缩过程中，观察冷阱 10 min 内温度稳定性 $\leq 0.5\%$ 。

试验前，仪器应在最大流量下预运行至少 5 min，待介质温度、压力和流量稳定后进行校准。

5.2 气路系统密封性

a) 正压试验

仪器的气体出口端连接压力表的入口端，在仪器的入口端通入零点气体，使压力达到约为 300 kPa，密封仪器入口端， 2 min 后记录压力表的示值 p_0 ，同时开始计时，保持 15 min

后，记录压力表的示值 p_1 。

b) 负压试验

仪器的气体入口端连接真空表的入口端，启动仪器抽气泵，使压力达到约为-50 kPa 后，密封仪器出口端，2 min 后记录真空表的示值 p_0' 。同时开始计时，保持 15 min 后，记录真空表的示值 p_1' 。

按公式 (1) 或公式 (2) 计算仪器的气路密封性 Δp 或 $\Delta p'$ 。

$$\Delta p = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta p' = p_0' - p_1' \quad (2)$$

式中：

Δp ——正压试验压力变化，%；

$\Delta p'$ ——负压试验压力变化，kPa。

5.1 浓缩后浓度示值误差

采用稀释装置，通入氮中苯、甲苯、对二甲苯 1 $\mu\text{mol/mol}$ 气体标准物质和零点气体，配制成 10、50、100 nmol/mol 的标准气体。在仪器正常工作状态下，设定浓缩仪的进样体积为 100 mL，浓缩仪的标准进样体积为 400 mL，则设定浓缩后的标气浓度为 2.5、12.5、25 nmol/mol ，记录分析值，作为测量值。直接将氮中苯、甲苯、对二甲苯 1、5、10 $\mu\text{mol/mol}$ 气体标准物质采用 1 mL 的定量环进样，记录分析值，作为标准值。重复 3 次测量，取平均值作为最终浓缩后浓度示值误差。浓缩前后的标准气体浓度和浓缩仪的进样体积可根据需要进行调整。

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

ΔC ——浓缩后示值误差，%；

\bar{C} ——浓缩后的分析值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_s ——设定的浓缩后浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.2 重复性

在仪器正常工作状态下，通入 50 nmol/mol 的标准气体。在仪器正常工作状态下，设定浓缩仪的进样体积为 100 mL，浓缩仪的标准进样体积为 400 mL，则设定浓缩后的标气浓度为 12.5 nmol/mol，记录分析值，重复 6 次，按式（4）计算浓缩浓度的重复性。浓缩前后的标准气体浓度和浓缩仪的进样体积可根据需要进行调整。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

S_r ——浓缩浓度的重复性，%；

\bar{C} ——6 次分析值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_i ——浓度分析值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

n ——测量次数， $n = 6$ 。

5.3 稳定性

在仪器正常工作状态下，通入 50 nmol/mol 的标准气体。在仪器正常工作状态下，设定浓缩仪的进样体积为 100 mL，浓缩仪的标准进样体积为 400 mL，则设定浓缩后的标气浓度为 12.5 nmol/mol，记录初始分析值，让仪器连续运行 1h，每隔 15 min 测量一次，读取稳定示值 4 次，按式（5）计算浓缩浓度的稳定性。浓缩仪的进样体积可根据标准进样体积进行调整，最终配制标准气体浓度为 5 nmol/mol。

$$\Delta S = \frac{|C_i - C_0|}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

ΔS ——浓缩浓度的稳定性，%；

\bar{C} ——与初始值偏离最大的浓度分析值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_s ——初始值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.4 系统残留

待测仪器稳定运行后，通入 10 nmol/mol 的氮中苯、甲苯、对二甲苯标准气体。分析结束后，连续两次通入高纯氮气或空气进行分析，记录两次测量浓度值。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- 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) 客户的名称和地址；
- 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收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 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；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范偏离的说明；
- n) 校准证书签发人的签名、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

建议复校时间间隔一般不超过一年。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决定，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应重新校准。

附录 A

浓缩后浓度示值误差的测量不确定度评定示例

A.1 概述

A.1.1 校准方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

A.1.2 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

A.1.3 被校仪器：大气预浓缩仪。

A.2 测量模型

浓缩后浓度示值误差测量模型为公式 (A.1)

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

式中：

ΔC ——浓缩后示值误差，%；

\bar{C} ——浓缩后的分析值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_s ——设定的浓缩后浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

A.3 测量不确定度来源

A.3.1 大气预浓缩仪压力传感器引入的不确定度。

A.3.2 标准气体引入的不确定度。

A.3.3 环境条件、人员操作、流量控制、被校仪器等各种随机因素引入的不确定度，体现为测量重复性引入的不确定度。

A.4 标准不确定度评定

A.4.1 大气预浓缩仪压力传感器引入的不确定度 $u_{\text{rel}}(C_p)$

由压力传感器校准证书得到其引入的不确定度，结果见表 A.1。

表 A.1 压力传感器引入的不确定度

压力标准值 psi, a	压力示值平均值 psi, a	平均值扩展不确定度 $U, k=2$ psi	相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_p), \%$
2.0	1.96	0.02	0.5
10.0	9.95	0.02	0.1

20.0	19.96	0.02	0.05
30.0	29.98	0.02	0.04
40.0	39.98	0.02	0.03
50.0	50.0	0.02	0.02

A.4.2 气体标准物质的定值引入的标准不确定度

采用氮中苯、甲苯、对二甲苯气体标准物质，相对扩展不确定度为3%，包含因子 $k=2$ 。则气体标准物质的定值引入的标准不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{3\%}{2} = 1.5\% \quad (\text{A.2})$$

A.4.3 测量重复性引入的不确定度

各校准点分别按式(A.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(A.4)计算。

各校准点实验标准偏差 s_r ，各校准点重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$ 。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{10-1}} \times 100\% \quad (\text{A.3})$$

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

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 $n=3$ 。

重复性不大于5%则

$$u_{\text{rel}}(\bar{C}) = \frac{5\%}{\sqrt{3}} = 2.9\%$$

A.4.4 合成相对标准不确定度

计算公式：

$$u_{\text{crel}}^2(\Delta C) = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}}\right)^2 u_{\text{rel}}^2(\bar{C}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s}\right)^2 u_{\text{rel}}^2(C_s) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_p}\right)^2 u_{\text{rel}}^2(C_p)$$

灵敏系数： $\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1$ ， $\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$ ， $\frac{\partial \Delta C}{\partial C_p} = 1$ ，则：

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

合成相对标准不确定度 $u_{\text{crel}}(\Delta C)$ 可按式 (A.6) 计算。

$$\begin{aligned} u_{\text{crel}}(\Delta C) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{C}) + u_{\text{rel}}^2(C_s) + u_{\text{rel}}^2(C_p)} \quad (\text{A.6}) \\ &= \sqrt{2.9\%^2 + 1.5\%^2 + 0.5\%^2} \\ &= 3.3\% \end{aligned}$$

A.4.5 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则浓缩后浓度示值误差的测量不确定度按式 (C.6) 计算：

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

扩展不确定度为：

$$U_{\text{rel}} = 2 \times 3.3\% = 6.6\%。$$

附录 B

校准记录格式（推荐）

记录编号:		委托单位:			
仪器名称:		型号:			
制造厂:		出厂编号:			
环境温度:	相对湿度:	检定日期:			
检定依据:					
检定使用的标准器:					
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	设备编号	检定/校准 证书编号	有效期至

一、气路系统密封性

	初始压力值	15min 后压力值	压力变化
正压			
负压			

二、浓缩后浓度示值误差

组分	标准值 $\mu\text{mol/mol}$	测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)			平均值 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差 %
		1	2	3		

三、重复性

气体标准物质 名称、浓度	测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)						相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6	

四、稳定性

组分	初始测量值 $\mu\text{mol/mol}$	测量值 ($\mu\text{mol/mol}$)				稳定性 %
		15min	30min	45min	60min	

五、系统残留

组分	系统残留浓度

附录 C

校准证书内页格式（推荐）

校准结果

校准项目	校准结果		
气路系统密封性		压力变化	
	正压		
	负压		
浓缩后浓度 示值误差	标准值	测量值	示值误差
重复性			
稳定性			
系统残留			

本次浓缩后浓度示值误差校准结果的不确定度：_____