



河北省地方计量技术规范

JJF（冀） 119—2015

空气质量自动监测系统校准规范

Calibration Specification for Ambient Air Quality Continuous Automated
Monitoring System

2015-05-19 发布

2015-08-01 实施

河北省质量技术监督局 发布

空气质量自动监测系统 校准规范

JJF(冀) 119—2015

Calibration Specification for Ambient Air Quality

Continuous Automated Monitoring System

归口单位：河北省质量技术监督局

起草单位：河北省计量监督检测院

本规范由河北省质量技术监督局负责解释

本规范主要起草人：

方 静（河北省计量监督检测院）

王 龙（河北省计量监督检测院）

王冰勤（河北省计量监督检测院）

刘佩侨（河北省计量监督检测院）

参加起草人：

刘 硕（河北省计量监督检测院）

李玄晔（河北省计量监督检测院）

黄晓光（河北省计量监督检测院）

张大鹏（河北省计量监督检测院）

目 录

| | |
|---------------------------|----|
| 引 言 | II |
| 1 范围 | 1 |
| 2 术语 | 1 |
| 2.1 点式分析仪器 | 1 |
| 2.2 开放光程分析仪器 | 1 |
| 2.3 等效浓度 | 1 |
| 3 概述 | 1 |
| 4 计量特性 | 2 |
| 4.1 多气体动态校准仪 | 2 |
| 4.2 气态污染物分析仪 | 2 |
| 4.3 颗粒物测定仪 | 2 |
| 5 校准条件 | 2 |
| 5.1 环境条件 | 3 |
| 5.2 标准物质和校准设备 | 3 |
| 6 校准项目和校准方法 | 3 |
| 6.1 多气体动态校准仪 | 3 |
| 6.2 点式分析仪器 | 4 |
| 6.3 开放光程分析仪器 | 7 |
| 6.4 颗粒物测定仪 | 8 |
| 7 校准结果 | 11 |
| 8 复校时间间隔 | 11 |
| 附录 A 校准原始记录格式 (供参考) | 12 |
| 附录 B 校准证书内页格式 (供参考) | 15 |
| 附录 C 气态污染物分析仪示值误差不确定度评定示例 | 16 |

引 言

本规范以 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《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》为基础性规范进行制订。

本规范的制订，参考了 HJ93-2013《环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5})采样器技术要求及检测方法》、HJ 653-2013《环境空气颗粒物(PM₁₀ 和 PM_{2.5})连续自动监测系统技术要求及检测方法》、HJ 654-2013《环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》中的部分内容。

本规范为首次发布。

空气质量自动监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于空气质量自动监测系统中气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 分析仪、β 射线吸收法颗粒物 (PM₁₀、PM_{2.5}) 测定仪和多气体动态校准仪的校准。

2 术语

2.1 点式分析仪器

在固定点上通过采样系统将环境空气采入并测定空气污染物浓度的分析仪器。

2.2 开放光程分析仪器

采用从发射端发射光束经开放环境到接受端的方法测定该光束光程上平均空气污染物浓度的仪器。

2.3 等效浓度

在仪器测量光路中放置校准池，通入标准气体，根据测量光程与校准池长度的比例将标准气体浓度值转化为实际校准浓度值，该浓度为等效浓度。本规范中所有适用于开放光程仪器技术指标检测方法的标准气体浓度值均为等效浓度值。

3 概述

空气质量自动监测系统 (以下简称系统) 是在监测点位采用连续测量仪器对环境空气中二氧化氮、二氧化硫、臭氧、一氧化碳等气态污染物和颗粒物 (PM₁₀、PM_{2.5}) 进行连续的样品采集、处理、分析的监测系统，主要由采样装置、校准装置、气态污染物分析仪、颗粒物测定仪、数据采集和传输设备组成。仪器测量原理见表 1。

表 1 仪器测量原理

| 监测项目 | 点式分析仪器 | 开放光程分析仪器 |
|-----------------|----------|----------|
| SO ₂ | 紫外荧光法 | 差分吸收光谱法 |
| NO ₂ | 化学发光法 | 差分吸收光谱法 |
| O ₃ | 紫外吸收法 | 差分吸收光谱法 |
| CO | 非分散红外吸收法 | — |
| 颗粒物 | β 射线吸收法 | — |

4 计量特性

4.1 多气体动态校准仪

4.1.1 流量示值误差不超过 $\pm 1\%$ 。4.1.2 流量重复性不大于 0.5% 。4.1.3 臭氧发生浓度重复性不大于 1% 。

4.2 气态污染物分析仪

气态污染物分析仪计量性能指标见表2。

表2 气态污染物分析仪计量性能指标

| 校准项目 | 计量性能 | | | |
|-------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|
| | SO ₂ 分析仪 | NO ₂ 分析仪 | O ₃ 分析仪 | CO分析仪 |
| 测量范围 (nmol/mol) | 0~500 | 0~500 | 0~500 | $(0\sim 50) \times 10^3$ |
| 检出限 (nmol/mol) | ≤ 2 | ≤ 2 | ≤ 2 | $\leq 0.5 \times 10^3$ |
| 示值误差 (nmol/mol) | ± 10 | ± 10 | ± 20 | $\pm 1 \times 10^3$ |
| NO ₂ 转化效率 | — | $> 96\%$ | — | — |
| 响应时间 (min) | ≤ 5 | ≤ 5 | ≤ 5 | ≤ 4 |
| 零点漂移 (nmol/mol/24h) | ± 5 | ± 5 | ± 5 | $\pm 1 \times 10^3$ |
| 量程漂移 (nmol/mol/24h) | ± 10 | ± 10 | ± 10 | $\pm 1 \times 10^3$ |
| 重复性 (nmol/mol) | ≤ 5 | ≤ 5 | ≤ 10 | $\leq 0.5 \times 10^3$ |
| 校准池长度的影响 (%) (差分光谱法) | ± 1.5 | ± 1.5 | ± 1.5 | — |

4.3 颗粒物测定仪

颗粒物测定仪计量性能指标见表3。

表3 颗粒物测定仪计量性能指标

| 校准项目 | 计量性能 |
|-----------|-----------------------|
| 采样口温度示值误差 | $\pm 2^\circ\text{C}$ |
| 大气压示值误差 | $\pm 1\text{kPa}$ |
| 采样流量设定误差 | $\pm 5\%$ |
| 采样流量示值误差 | $\pm 2\%$ |
| 采样流量重复性 | $\leq 1\%$ |
| 校准膜测量示值误差 | $\pm 2\%$ |
| 校准膜测量重复性 | $\leq 1\%$ |

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度: $(25\pm 10)^{\circ}\text{C}$

5.1.2 环境湿度: 相对湿度 $\leq 85\%$

5.1.3 供电电源: $(220\pm 22)\text{V}$, $(50\pm 0.5)\text{Hz}$ 。

5.2 标准物质和校准设备

5.2.1 气体标准物质: NO/N_2 、 CO/N_2 , 相对扩展不确定度不大于 1%, $k=2$; SO_2/N_2 , 相对扩展不确定度不大于 1.5%, $k=2$; 均使用国家有证标准物质。

5.2.2 秒表: 分度值 0.1s。

5.2.3 零气发生器: 零气中 SO_2 、 NO 、 NO_2 、 O_3 的含量小于 $0.5\text{nmol}/\text{mol}$, CO 的含量小于 $2\text{nmol}/\text{mol}$, 不含碳氢化合物。

5.2.4 稀释法配气装置: 流量 $(0\sim 10)\text{L}/\text{min}$, $(0\sim 100)\text{mL}/\text{min}$, 流量误差 $\pm 0.5\%$ 。

5.2.5 标准流量测量装置: 流量 $(0\sim 10)\text{L}/\text{min}$, $(0\sim 100)\text{mL}/\text{min}$, 流量误差 $\pm 0.5\%$ 。

5.2.6 气压表: 测量范围: $(80\sim 106)\text{kPa}$, 最大允许误差 $\pm 200\text{Pa}$ 。

5.2.7 温度计: 分度值不大于 0.2°C , 最大允许误差不超过 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。

5.2.8 校准膜: 均匀性不超过 $\pm 1\mu\text{m}$ 。

5.2.9 流量计: $(10\sim 50)\text{L}/\text{min}$, 1.0 级。

5.2.10 臭氧标准装置: 臭氧输出浓度范围: $(0\sim 1000)\text{nmol}/\text{mol}$, 浓度最大允许误差 $\pm 2\%$ 。

6 校准项目和校准方法

6.1 多气体动态校准仪

6.1.1 流量示值误差

待仪器运行稳定后, 将标准流量测量装置串联到多气体动态校准仪气路中, 使校准仪产生流量计满量程 20%、50%和 80%的流量, 每个流量点测量 3 次, 分别记录校准仪流量值和标准流量计显示值, 按公式 (1) 计算流量示值误差。

$$\Delta q = \frac{\overline{q_i} - \overline{q_{si}}}{\overline{q_{si}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

Δq ——流量示值误差, %;

q_i ——第 i 次测量仪器显示值, mL/min;

q_{si} ——第 i 次测量标准流量计显示值, mL/min。

6.1.2 流量重复性

待仪器运行稳定后, 将标准流量测量装置串联到多气体动态校准仪气路中, 使校准仪产生流量计满量程 80% 的流量, 记录标准流量计显示值, 重复进行 7 次测量, 按公式 (2) 计算流量重复性。

$$s = \frac{1}{q_{si}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_{si} - \bar{q}_{si})^2}{n-1}} \quad (2)$$

式中:

s ——流量重复性, %;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6.1.3 臭氧发生浓度重复性

待仪器运行稳定后, 按照说明书的要求对仪器进行校准。使用校准仪中的臭氧发生器发生约 400nmol/mol 的臭氧气体, 通入到臭氧标准装置中进行测量, 记录稳定后的读数。重复进行 7 次测量, 按公式 (3) 计算臭氧发生浓度重复性。

$$s_{O_3} = \frac{1}{c_i} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_i)^2}{n-1}} \quad (3)$$

式中:

s_{O_3} ——臭氧发生浓度重复性, %;

c_i ——第 i 次臭氧标准装置稳定后的读数, nmol/mol;

\bar{c}_i ——臭氧标准装置稳定后的读数的平均值, nmol/mol;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6.2 点式分析仪器

6.2.1 检出限

待仪器运行稳定后, 将零点标准气体通入分析仪, 每 2min 记录该时间段数据的平均值 r_i ,

获得至少 25 个数据, 记录为 r_1 、 r_2 、…… r_i , 按公式 (4) 计算标准偏差 s_0 , 公式 (5) 计算待测分析仪的检出限 D 。

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (4)$$

式中:

r_i ——第 i 次零点读数值, nmol/mol;

n ——测量次数, $n=25$;

s_0 ——标准偏差, nmol/mol。

$$D = 2s_0 \quad (5)$$

式中:

D ——最低检出限, nmol/mol。

6.2.2 示值误差

待仪器运行稳定后, 分别进行零点校准和量程校准, 然后通入含量为满量程 20%、50% 和 80% 的标准气体, 读取稳定值, 重复测量 3 次, 按 (6) 式计算分析仪的示值误差。

$$\delta_C = \bar{C}_i - C_S \quad (6)$$

式中:

δ_C ——仪器示值误差, nmol/mol;

\bar{C}_i ——三次测量的平均值, nmol/mol;

C_S ——气体标准值, nmol/mol。

6.2.3 NO₂ 的转换效率

待仪器运行稳定后, 分别进行零点校准和量程校准, 通入 80% 量程的 NO 标准气体, 分别记录仪器 NO 和 NO_x 稳定读数; 重复操作 3 次, 分别计算 NO 和 NO_x 读数的平均值 C_{NO} 和 C_{NOX} ; 启动校准仪中臭氧发生器, 产生一定浓度的臭氧, 在相同实验条件下通入 80% 量程的 NO 标准气体, 分别记录仪器 NO 和 NO_x 稳定读数; 重复操作 3 次, 计算 NO 和 NO_x 读数的平均值 c_{NO}' 和 c_{NOX}' ;

生成的NO₂气体的标准浓度值 c_{NO_2} 等于 c_{NO} 与 c_{NO}' 的差值，浓度范围应控制在（20%~60%）满量程。按公式（7）计算NO₂的转换效率 η 。

$$\eta = \frac{(c_{\text{NO}_X}' - c_{\text{NO}}') - (c_{\text{NO}_X} - c_{\text{NO}})}{c_{\text{NO}} - c_{\text{NO}}'} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

η ——NO₂的转换效率，%；

c_{NO} ——未启动臭氧发生器时 NO 测量平均值，nmol/mol；

c_{NO_X} ——未启动臭氧发生器时 NO_X 测量平均值，nmol/mol；

c_{NO}' ——启动臭氧发生器后通入 NO 测量平均值，nmol/mol；

c_{NO_X}' ——启动臭氧发生器后通入 NO_X 测量平均值，nmol/mol。

6.2.4 响应时间

待仪器运行稳定后，分别进行零点校准和量程校准，然后通入含量为量程上限值 80% 的标准气体，用秒表测量分析仪从开始响应到达到稳定值 90% 的时间间隔。重复测量 3 次，3 次测量值的平均值作为仪器的响应时间。

6.2.5 零点漂移和量程漂移

待仪器运行稳定后，分别进行零点校准和量程校准。仪器读数稳定后记录零点值 Z_0 ，再通入含量为量程 80% 的标准气体，读取稳定值 S_0 。24h 内，每隔 6h 通入零气和量程 80% 的标准气体，记录稳定值 Z_i 和 S_i ，按（8）式计算零点漂移（ ΔZ_i ），取绝对值最大的 ΔZ_i 为该仪器的零点漂移（ ΔZ ）。按（9）式计算量程漂移（ ΔS_i ），取绝对值最大的 ΔS_i 为该仪器的量程漂移（ ΔS ）。

$$\Delta Z_i = Z_i - Z_0 \quad (8)$$

$$\Delta S_i = S_i - S_0 \quad (9)$$

式中：

Z_0 ——零点初始值，nmol/mol；

S_0 ——量程初始值，nmol/mol；

Z_i ——第 i 次零点测量值, nmol/mol;

S_i ——第 i 次量程测量值, nmol/mol;

i ——测量次数, $i=4$;

ΔZ_i ——零点漂移值, nmol/mol;

ΔS_i ——量程漂移值, nmol/mol。

6.2.6 重复性

待仪器运行稳定后, 分别进行零点校准和量程校准, 然后通入含量为量程上限值 80% 的标准气体, 读取其稳定示值, 重复测量 7 次, 按公式 (10) 计算重复性。

$$S_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{(n-1)}} \quad (10)$$

式中:

S_g ——重复性, nmol/mol;

C_i ——仪器第 i 次的测量值, nmol/mol;

\bar{C} ——测量值的平均值, nmol/mol;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6.3 开放光程分析仪器

6.3.1 检出限

使仪器处于零光程测量状态, 将零气通入吸收池中, 方法同 6.2.1。

6.3.2 示值误差

使仪器处于零光程测量状态, 方法同 6.2.2。

6.3.3 响应时间

使仪器处于零光程测量状态, 向校准池中通入等效浓度约为 80% 满量程的标准气体, 稳定后将校准池放入仪器光路中, 同时用秒表开始计时, 待测分析仪显示值上升至标准气体浓度标称值 90% 时, 停止计时。重复测量 3 次, 3 次测量值的平均值作为仪器的响应时间。

6.3.4 零点漂移和量程漂移

使仪器处于零光程测量状态，方法同 6.2.5。

6.3.5 重复性

使仪器处于零光程测量状态，方法同 6.2.6。

6.3.6 校准池长度的影响

使仪器处于零光程测量状态，在其测量光路上放置最大长度的校准池，通入标准气体，该气体的等效浓度约为 80% 量程，记录稳定后示值 C_L ；在仪器测量光路上放置最小长度的校准池，通入标准气体（等效浓度为 80% 量程标准气体），读数稳定后记录测量值 C_S 。按公式 (11) 计算校准池长度的影响 k 。

$$k = \frac{C_L - C_S \times \frac{L_1}{L_2}}{C_L} \times 100\% \quad (11)$$

式中：

k ——校准池长度的影响，%；

C_L ——使用最大长度校准池时仪器测量值，nmol/mol；

C_S ——使用最小长度校准池时仪器测量值，nmol/mol；

L_1 ——最大长度校准池长度，mm；

L_2 ——最小长度校准池长度，mm。

6.4 颗粒物测定仪

6.4.1 采样口温度示值误差

将标准温度计和待测仪器温度测量探头放置在同一环境条件下，待温度值稳定后，分别读取温度计显示值和测定仪显示值。按公式 (12) 计算温度示值误差。

$$\Delta T = T_1 - T_0 \quad (12)$$

式中：

ΔT ——温度示值误差，℃；

T_0 ——温度计显示值，℃；

T_1 ——待测仪器显示值，℃。

6.4.2 大气压示值误差

将气压表和待测仪器放置在同一环境下，待大气压力值稳定后，分别读取气压表显示值和

分析仪显示值。按公式 (13) 计算大气压示值误差。

$$\Delta P = P_1 - P_0 \quad (13)$$

式中:

ΔP ——大气压示值误差, kPa;

P_0 ——气压表显示值, kPa;

P_1 ——待测仪器显示值, kPa。

6.4.3 采样流量设定误差和示值误差

待仪器预热稳定后, 取下颗粒物分析的采样头, 将标准流量计连接到采样管上, 调整仪器初始采样流量为设定值 Q_0 。在仪器一个测量周期内, 每隔 10min 同时读取被测仪器显示值为 Q_i 和标准流量计测量值 Q_{Si} , 共读取 5 组数值。按公式 (14) 计算采样流量设定误差, 按公式 (15) 计算采样流量示值误差。

$$\Delta_{\text{设}} = \frac{Q_0 - \overline{Q_{Si}}}{\overline{Q_{Si}}} \times 100\% \quad (14)$$

式中:

$\Delta_{\text{设}}$ ——采样流量设定误差, %;

Q_0 ——采样流量设定值, L/min;

$\overline{Q_{Si}}$ ——标准流量计测量值的平均值, L/min。

$$\Delta_{\text{示}i} = \frac{Q_i - Q_{Si}}{Q_{Si}} \times 100\% \quad (15)$$

式中:

$\Delta_{\text{示}i}$ ——第 i 次测量采样流量示值误差, %;

Q_i ——第 i 次测量被测仪器显示值, L/min;

Q_{Si} ——第 i 次测量标准流量计测量值, L/min。

取 $\Delta_{\text{示}i}$ 绝对值较大的作为采样流量示值误差。

6.4.4 采样流量重复性

待仪器预热稳定后, 取下颗粒物分析的采样头, 将标准流量计连接到采样管上, 调整仪器初始采样流量为设定值 Q_0 。读取标准流量计测量值记为 Q_{Si} , 重复进行 7 次测量, 按公式 (16) 计算采样流量重复性。

$$s_Q = \frac{1}{\overline{Q_{Si}}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_{Si} - \overline{Q_{Si}})^2}{(n-1)}} \times 100\% \quad (16)$$

式中:

s_Q ——采样流量重复性, %;

Q_{Si} ——仪器第 i 次的测量值, L/min;

$\overline{Q_{Si}}$ ——标准流量计测量值的平均值, L/min;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6.4.5 校准膜测量示值误差

待仪器预热稳定后,按照说明书要求对其进行校准。使用标准膜重复测量 3 次,按公式(17)计算校准膜测量示值误差。

$$\Delta_m = \frac{\overline{m} - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (17)$$

式中:

Δ_m ——标准膜的测量误差, %;

m_0 ——标准膜标称值, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

\overline{m} ——标准膜 3 次测量平均值, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

6.4.6 校准膜测量重复性

待仪器预热稳定后,按照说明书要求对其进行校准。使用标准膜重复测量 7 次,按公式(18)计算校准膜的测量重复性。

$$s_m = \frac{1}{\overline{m_i}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \overline{m_i})^2}{(n-1)}} \times 100\% \quad (18)$$

式中:

m_i ——仪器第 i 次的测量值, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

$\overline{m_i}$ ——测量值的平均值, $\mu\text{g}/\text{cm}^2$;

n ——测量次数, $n=7$;

s_m ——校准膜测量重复性, %。

7 校准结果

校准结果应在校准证书或校准报告中反映，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) 证书的唯一性标识(如编号)，每页及总页数的标识；
- e) 客户名称和地址；
- f) 被校对象的基本描述；
- g) 校准日期；
- h) 校准所依据的技术规范名称及代号；
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的温度湿度描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- l) 对偏离校准规范的说明；
- m) 校准证书三级签名；
- n) 校准结果仅对被校天线有效的说明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

空气质量自动监测系统的建议校准周期不超过1年，当更换重要部件、维修或对仪器性能有怀疑时，应随时校准。复校时间间隔的长短受仪器本身质量、使用者水平、使用频度等诸多因素影响，使用单位可根据实际情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准原始记录格式 (供参考)

| | | | | | |
|------|--|-------|--|------|--|
| 客户名称 | | 仪器编号 | | 证书编号 | |
| 仪器型号 | | 温(湿)度 | | 校准员 | |
| 制造厂 | | 校准日期 | | 核验员 | |
| 校准地点 | | | | | |

A.1、多气体动态校准仪流量示值误差

| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 平均值 |
|-----------------|---|---|---|-----|
| 仪器显示值 (mL/min) | | | | |
| 流量计测量值 (mL/min) | | | | |
| 流量示值误差 (%) | | | | |

A.2、多气体动态校准仪流量重复性

| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 平均值 |
|-----------------|---|---|---|---|---|---|---|-----|
| 流量计显示值 (mL/min) | | | | | | | | |
| 流量重复性 (%) | | | | | | | | |

A.3、多气体动态校准仪臭氧发生浓度重复性

| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 重复性 |
|-------------------|---|---|---|---|---|---|---|-----|
| 标准装置测定值(nmol/mol) | | | | | | | | |

A.4、检出限

单位: nmol/mol

| 分析仪 | 零点测量值 r_i | | | | | | | | | 检出限 |
|-----|-------------|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

A.5、示值误差

单位: nmol/mol

| 分析仪 | 标准值 | 测量值 | | | 平均值 | 示值误差 |
|-----|-----|-----|---|---|-----|------|
| | | 1 | 2 | 3 | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

A.6、NO₂ 的转换效率

单位: nmol/mol

| 次数 | 1 | 2 | 3 | 平均值 |
|-------------------------|---|---|---|-----|
| c_{NO} | | | | |
| c_{NOx} | | | | |
| c'_{NO} | | | | |
| c'_{NOx} | | | | |
| NO ₂ 转换效率(%) | | | | |

A.7、响应时间

| 分析仪 | 测量值 (s) | | | 响应时间 (s) |
|-----|---------|---|---|----------|
| | 1 | 2 | 3 | |
| | | | | |
| | | | | |

A.8、零点漂移和量程漂移

单位: nmol/mol

| 分析仪 | | 测量次数 | | | | 零点 漂移 | 量程 漂移 |
|-----|-------|------|---|---|---|----------|----------|
| | | 0 | 1 | 2 | 3 | | |
| | Z_i | | | | | | |
| | S_i | | | | | | |
| | Z_i | | | | | | |
| | S_i | | | | | | |

A.9、重复性

单位: nmol/mol

| 分析仪 | 标准值 | 测量值 | | | | | | | 重复性 |
|-----|-----|-----|---|---|---|---|---|---|-----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | |
| | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

A.10、校准池长度的影响

| 校准池最小长度 (mm) | 最小长度测量值 (nmol/mol) | 校准池最大长度 (mm) | 最大长度测量值 (nmol/mol) | 校准池长度影响 (%) |
|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|----------------|
| | | | | |

A.11、颗粒物测定仪采样口温度示值误差

单位: °C

| 仪器显示温度 | 温度计显示温度 | 温度示值误差 |
|--------|---------|--------|
| | | |

A.12、颗粒物测定仪大气压示值误差

单位: kPa

| 仪器显示压力 | 空盒气压表显示压力 | 大气压示值误差 |
|--------|-----------|---------|
| | | |

A.13、颗粒物测定仪采样流量设定误差和示值误差

| 测量次数 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 平均值 |
|---------------------------|---|---|---|---|---|---|-----|
| 被测仪器显示值 Q_i (L/min) | | | | | | | |
| 标准流量计测量值 Q_{Si} (L/min) | | | | | | | |
| 流量设定误差 (%) | | | | | | | |
| 流量示值误差 (%) | | | | | | | |

A.14、颗粒物测定仪采样流量重复性

| 流量设定值 Q_0 (L/min) | 标准流量计测量值 (L/min) | | | | | | | 平均值 (L/min) | 重复性 (%) |
|------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|------------|
| | Q_1 | Q_2 | Q_3 | Q_4 | Q_5 | Q_6 | Q_7 | | |
| | | | | | | | | | |

A.15、校准膜测量示值误差

单位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

| 校准膜 标称值 | 实测值 | | | 平均值 | 测量误差(%) |
|------------|-----|---|---|-----|---------|
| | 1 | 2 | 3 | | |
| | | | | | |

A.16、校准膜测量重复性

单位: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

| 校准膜 标称值 | 实测值 | | | | | | | 平均值 | 重复性 (%) |
|------------|-----|---|---|---|---|---|---|-----|------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | | |
| | | | | | | | | | |

附录 B

校准证书内页格式 (供参考)

| 校准项目 | | 校准结果 |
|--------------|-----------------------|------|
| 多动态气体分 析仪 | 流量示值误差 | |
| | 流量重复性 | |
| | 臭氧发生浓度重复性 | |
| 气态污染物 分析仪 | 检出限 | |
| | 示值误差 | |
| | NO ₂ 的转换效率 | |
| | 响应时间 | |
| | 零点漂移 | |
| | 量程漂移 | |
| | 重复性 | |
| | 校准池长度的影响 | |
| 颗粒物 连续分析仪 | 采样口温度示值误差 | |
| | 大气压示值误差 | |
| | 采样流量设定误差 | |
| | 采样流量示值误差 | |
| | 采样流量重复性 | |
| | 校准膜测量示值误差 | |
| | 校准膜测量重复性 | |

校准结果测量不确定度:

附录 C

气态污染物分析仪示值误差不确定度评定示例

C.1 测量方法

待分析仪运行稳定后,分别进行零点校准和量程校准,然后通入含量为满量程 20%、50% 和 80%的标准气体,读取稳定值,重复测量 3 次,计算分析仪的示值误差。

C.2 测量模型

$$\delta_C = \overline{C}_i - C$$

式中: δ_C —仪器示值误差, nmol/mol;

\overline{C}_i —三次测量的平均值, nmol/mol;

C —气体标准值, nmol/mol。

灵敏系数: $c_1=1$ $c_2=-1$

合成方差: $u^2(\delta_C) = c_1^2 u^2(\overline{C}_i) + c_2^2 u^2(C) = u^2(\overline{C}_i) + u^2(C)$

C.3 输入量的标准不确定度评定

C.3.1 $u(\overline{C}_i)$ 标准不确定度分量的分析和计算C.3.1.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_1(\overline{C}_i)$

选取一台有代表性 SO₂ 自动分析仪,在相同条件下重复进行 10 次测量(以满量程 20%浓度点为例),测得数据如下,单位为(nmol/mol):

102.3 101.8 101.9 102.9 103.4 104.2 101.8 102.4 101.7 104.7

其算术平均值为 102.71

按照贝塞尔公式,测量标准偏差为

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 1.070 \text{ nmol/mol}$$

在实际校准过程中,在重复条件下连续测量 3 次,即 $n=3$,以其算术平均值作为测量结果,则其标准不确定度为

$$u_1(\bar{C}_i) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} = 0.618 \text{ nmol/mol}$$

C.3.2 $u(C)$ 标准不确定度分量的分析和计算

校准用标准气体是经稀释后得到的。

多气体动态校准仪中有两路流量质量流量控制器（A 路和 B 路），进行稀释时，控制流量分别为 Q_A 、 Q_B 按照下面公式计算稀释后的目标气体浓度值：

$$C = \frac{Q_A}{Q_A + Q_B} C_S$$

式中：C—稀释后的目标气体浓度值，nmol/mol；

C_S —稀释前钢瓶装标准气体的浓度值，nmol/mol；

Q_A —A 路流量控制器的流量显示值，mL/min；

Q_B —B 路流量控制器的流量显示值，mL/min。

假设 $X = \frac{Q_A}{Q_B + Q_A}$ ，则上述公式变为： $C = X \cdot C_S$

$$\text{所以 } u^2(C) = \left(\frac{\partial(C)}{\partial(C_S)}\right)^2 u^2(C_S) + \left(\frac{\partial(C)}{\partial(X)}\right)^2 u^2(X)$$

可见，稀释后的目标气体量值的不确定度有两部分组成：一部分来自稀释前气体标准物质的不确定度，另一部分来自稀释装置引入的不确定度。

C.3.2.1 气体标准物质引入不确定度分量 $u(C_S)$

SO₂/N₂ 气体标准物质，标称值为 51.6μmol/mol，相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=1.5\%$ ， $k=2$ 。则有：

$$u(C_S) = \frac{1.5\% \times 51600}{2} = 387 \text{ nmol/mol}$$

C.3.2.2 稀释装置引入不确定度分量 $u(X)$

由公式 $X = \frac{Q_A}{Q_B + Q_A}$ 可知：

$$u^2(X) = \left[\frac{1}{Q_A + Q_B} - \frac{Q_A}{(Q_A + Q_B)^2} \right]^2 u^2(Q_A) + \left[-\frac{Q_A}{(Q_A + Q_B)^2} \right]^2 u^2(Q_B)$$

稀释后目标气体浓度值 C 为 100nmol/mol。计算出 $X = \frac{1}{516}$ 取 A 路质量流量控制器控制流量为 $Q_A=10\text{mL/min}$ ，则 $Q_B=5150 \text{ mL/min}$ 。

C.3.2.2.1 A 路流量控制引入的不确定度 $u(Q_A)$ (a) 重复性引入的不确定度 $u_1(Q_A)$

使用标准流量测量装置对 A 路流量进行连续 10 次测量, 得到如下数据, 单位为 (mL/min):

10.04 10.05 10.05 9.97 9.95 9.98 9.96 10.03 9.98 10.00

$$u_1(Q_A) = s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.04 \text{ mL/min}$$

(b) 流量计示值误差引入的不确定度 $u_2(Q_A)$

流量计最大允许误差为 $\pm 0.5\%$, 按均匀分布计算:

$$u_2(Q_A) = \frac{10 \times 0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.03 \text{ mL/min}$$

$$u(Q_A) = \sqrt{u_1^2(Q_A) + u_2^2(Q_A)} = 0.05 \text{ mL/min}$$

C.3.2.2.2 B 路流量控制引入的不确定度 $u(Q_B)$ (a) 重复性引入的不确定度 $u_1(Q_B)$

使用标准流量测量装置对 B 路流量进行连续 10 次测量, 得到如下数据, 单位为 (mL/min):

5162 5166 5158 5169 5174 5155 5159 5142 5150 5166

$$u_1(Q_B) = s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 9.47 \text{ mL/min}$$

(b) 流量计示值误差引入的不确定度 $u_2(Q_B)$

流量计最大允许误差为 $\pm 0.5\%$, 按均匀分布计算:

$$u_2(Q_B) = \frac{5150 \times 0.5\%}{\sqrt{3}} = 14.87 \text{ mL/min}$$

$$u(Q_B) = \sqrt{u_1^2(Q_B) + u_2^2(Q_B)} = 17.63 \text{ mL/min}$$

$$u(X) = \sqrt{\left[\frac{1}{Q_A + Q_B} - \frac{Q_A}{(Q_A + Q_B)^2} \right]^2 u^2(Q_A) + \left[-\frac{Q_A}{(Q_A + Q_B)^2} \right]^2 u^2(Q_B)} = 1.18 \times 10^{-5}$$

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{\partial(C)}{\partial(C_S)} \right)^2 u^2(C_S) + \left(\frac{\partial(C)}{\partial(X)} \right)^2 u^2(X)} = \sqrt{X^2 u^2(C_S) + C_S^2 u^2(X)} = 1.0$$

C.4 标准不确定度分量一览表

标准不确定度分量一览表见表 1:

表 1 标准不确定度分量

| 序号 | 标准不确定度分量 | 不确定度来源 | 标准不确定度值 |
|----|------------------|---------------|-----------------------|
| 1 | $u_1(\bar{C}_i)$ | 测量重复性引入的不确定度 | 0.618nmol/mol |
| 2 | $u(C_s)$ | 气体标准物质引入的不确定度 | 387nmol/mol |
| 3 | $u(X)$ | 稀释装置引入的不确定度 | 1.18×10^{-5} |
| 4 | $u(C)$ | 稀释后气体标准值的不确定度 | 1.0nmol/mol |

C.5 仪器示值误差合成标准不确定度

$$u(\delta_C) = \sqrt{u^2(\bar{C}_i) + u^2(C)} = \sqrt{0.618^2 + 1.0^2} = 1.2 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

C.6 仪器示值误差的扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，仪器示值误差扩展不确定度为:

$$U = k \cdot u(\delta_C) = 2 \times 1.2 = 2.4 \text{ nmol/mol}$$