



---

# 河北省地方计量校准规范

JJF (冀) 188—2021

---

## 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准规范

Calibration Specification for Total Hydrocarbon Methane and

Non-Methane Total Hydrocarbon Analyzers

2021-02-04 发布

2021-05-01 实施

---

河北省市场监督管理局 发布

# 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪 校准规范

JJF(冀) 188—2021

**Calibration Specification for Total Hydrocarbon**

**Methane and Non-Methane Total Hydrocarbon Analyzers**

---

归口单位：河北省市场监督管理局

起草单位：河北省计量监督检测研究院

白洋淀流域生态环境监测中心

青岛崂应海纳光电环保集团有限公司

本规范委托河北省计量监督检测研究院负责解释

本规范起草人：

- 李志丰      （河北省计量监督检测研究院）
- 王  龙      （河北省计量监督检测研究院）
- 郝广民      （白洋淀流域生态环境监测中心）
- 刘子优      （河北省计量监督检测研究院）
- 王园园      （河北省计量监督检测研究院）
- 石  霜      （青岛崂应海纳光电环保集团有限公司）

# 目 录

引言 .....	(II)
1 范围 .....	(1)
2 引用文件 .....	(1)
3 术语和计量单位 .....	(1)
4 概述 .....	(1)
5 计量特性 .....	(1)
6 校准条件 .....	(1)
6.1 校准环境条件 .....	(1)
6.2 测量标准及其他设备 .....	(2)
7 校准项目和校准方法 .....	(2)
7.1 示值误差 .....	(2)
7.2 重复性 .....	(2)
7.3 转化效率 .....	(3)
7.4 响应时间 .....	(3)
8 校准结果表达 .....	(3)
9 复校时间间隔 .....	(4)
附录 A 示值误差不确定度评定示例 .....	(5)
附录 B 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准记录（参考） .....	(10)
附录 C 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准证书（内页）格式（参考） .....	(12)

# 引 言

本规范依据 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》等规范进行编写。

本规范的制订，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》、DB 13/2322-2016《工业企业挥发性有机物排放控制标准》、DB 11/T 1367-2016《固定污染源废气 甲烷 总烃 非甲烷总烃的测定 便携式氢火焰离子化检测器法》中的部分内容。

本规范为首次发布。

# 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于测量原理为火焰离子化（FID）法的总烃、甲烷和非甲烷总烃气体分析仪（以下简称分析仪）的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

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

凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

## 3 术语和计量单位

转化效率 conversion efficiency [HJ 1012-2018, 3.7]

使用催化氧化装置把除甲烷外的气态有机化合物氧化掉的效率。

## 4 概述

分析仪是以氢气和空气燃烧生成的火焰为能源，当有机化合物进入火焰时，在高温下产生化学电离，电离产生的离子流与进入火焰的有机化合物量成正比，根据信号的大小对有机物进行定量分析。广泛用于环境空气及污染源中有机物气体的浓度的检测。

分析仪由样品采集传输单元、样品处理单元、分析单元、数据处理单元及辅助设备等组成。

## 5 计量特性

分析仪计量特性见表 1。

## 6 校准条件

### 6.1 校准环境条件：

温度：(0~40) °C；

相对湿度：≤85%；

大气压：(80~106) kPa。

表 1 计量特性

计量特性要求	技术指标
示值误差	±10%
重复性	≤2%
响应时间*	≤10s
转化效率**	≥95%
注：1. 以上所有指标不是用于合格性判别，仅供参考； 2. 分析周期为固定时间的仪器标*的项目不做； 3. 非催化氧化—氢火焰离子化法的仪器标**的项目不做。	

## 6.2 测量标准及其他设备

标准气体均应使用国家有证标准物质，其他设备应有效溯源。

6.2.1 空气中甲烷、丙烷气体标准物质：不确定度不大于 3%， $k=2$ 。标准气体可稀释获得，稀释获得的标准气体不确定度不大于 3%， $k=2$ 。

6.2.2 零气：除烃空气，其中碳氢化合物浓度不大于  $0.3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

6.2.3 秒表：分度值不大于 0.1s。

## 7 校准项目和校准方法

### 7.1 示值误差

按照分析仪使用说明书或客户的要求确定分析仪的使用量程，并对分析仪进行预热稳定以及零点和量程的校准。依次通入浓度为使用量程 20%、50% 和 80% 左右的空气中甲烷气体标准物质，读数稳定后分别记录分析仪示值，再通入零气等待分析仪示值回零。重复上述步骤 3 次，按公式 (1) 分别计算示值误差  $\Delta_C$ 。

$$\Delta_C = \frac{\bar{A} - A_s}{A_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$\Delta_C$  —浓度示值误差，%；

$\bar{A}$  —甲烷三次示值的算术平均值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$  或  $\text{mg}/\text{m}^3$ ；

$A_s$  —标准气体的浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$  或  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 7.2 重复性

待测分析仪运行稳定后，通入浓度为使用量程 50% 的空气中甲烷气体标准物质，读

数稳定后记录分析仪的示值  $A_i$ ，重复上述测试操作 6 次，按公式 (2) 计算重复性  $S_r$ 。

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

式中：

$A_i$ —仪器第  $i$  次测量的显示值， $\mu\text{mol/mol}$  或  $\text{mg/m}^3$ ；

$\bar{A}$ —仪器  $n$  次测量结果的算数平均值， $\mu\text{mol/mol}$  或  $\text{mg/m}^3$ ；

$n$ —测量次数 ( $n \geq 6$ )。

### 7.3 转化效率

待测分析仪运行稳定后，通入校准气进行零点和量程校正。

通入浓度约为使用量程 (50%~80%) 的丙烷标准气体，待数值稳定后记录甲烷的示值，重复 3 次，按公式 (3) 计算待测仪器的转化效率。

$$\eta = \left(1 - \frac{C}{D}\right) \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$\eta$ —转化效率，%；

$C$ —分析仪的甲烷示值 3 次测量平均值， $\mu\text{mol/mol}$  或  $\text{mg/m}^3$ ；

$D$ —丙烷标准气体浓度值， $\mu\text{mol/mol}$  或  $\text{mg/m}^3$ 。

### 7.4 响应时间

通入浓度约为使用量程 50% 的标准气体，稳定后读取仪器显示值，撤去标准气体，通入零点气，分析仪显示值稳定后，再通入上述浓度的标准气，同时用秒表记录从通入标准气体瞬时起到稳定值的 90% 时的时间。重复测量 3 次，取 3 次记录时间的算术平均值作为仪器的响应时间。

## 8 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) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- i) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- j) 校准环境的描述；
- k) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- l) 对校准规范偏离的说明；
- m) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

## 9 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过 1 年，如果分析仪经维修、更换重要部件或对分析仪性能有怀疑时，应随时校准。

由于复校时间间隔的长短是由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定的，因此，送校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

## 示值误差不确定度评定示例

## A.1 校准方法简述与数学模型

按本规范 6.1 条进行示值误差的校准。按式 A.1 计算分析仪的示值误差。

$$\Delta X = \frac{\bar{X} - X_0}{X_0} \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中： $\Delta X$  ----被校准分析仪示值误差，%；

$\bar{X}$  ----被校准分析仪示值算数平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

$X_0$  ---- $\text{CH}_4$  气体标准物质浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

## A.2 标准不确定度来源分析及评定

## A.2.1 分析仪测量重复性的不确定读分析与评定

被校准分析仪示值  $\bar{X}$  的不确定度主要来源于仪器的测量重复性，通过连续测量的方式可以得到仪器示值的测量列。测量重复性对仪器测量结果的影响使用 A 类方法进行不确定度的分析评定。

实验选取一台满量程值为  $2000 \times 10^{-6}$  摩尔分数的仪器进行测量。用高精度动态配气装置将浓度为  $5000 \times 10^{-6} \text{mol/mol}$  不确定度为  $U_{\text{rel}}=1\%$ ， $k=2$  的  $\text{CH}_4$  气体标准物质分别配出  $400 \times 10^{-6}$ 、 $1000 \times 10^{-6}$ 、 $1600 \times 10^{-6}$  摩尔分数的甲烷标准气体，在同一环境、相同实验条件下对仪器进行连续 6 次测量，得到不同浓度点仪器示值的测量列，如表 A.1 所示。

表 A.1 仪器不同浓度点测量值

序号	标准气体浓度值/ $10^{-6}$		
	400	1000	1600
1	402	1015	1598
2	401	1024	1594
3	402	1010	1602
4	400	1019	1590
5	402	1022	1596
6	401	1013	1591

根据贝塞尔公式：

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$s(\bar{X}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

由表 A.1 的测量数据计算得到上述 3 个浓度点的算数平均值以及单次实验标准偏差结果，如表 A.2 所示。

表 A.2 测量列算数平均值及单次实验标准偏差计算结果

标准气体浓度值/ $10^{-6}$	测量列平均值/ $10^{-6}$	单次实验标准偏差/ $10^{-6}$
400	401.3	0.82
1000	1017.2	5.40
1600	1595.2	4.49

故选取表 2 中单次实验标准偏差最大的浓度点  $1000 \times 10^{-6}$  的测量列作为仪器测量重复性引入的不确定度，则

$$s = 5.40 \times 10^{-6}$$

根据实际测量情况，试验要在重复条件下连续进行 3 次，且以 3 次测量结果的算数平均值作为试验结果，则仪器测量引入的不确定度

$$u(\bar{X}) = \frac{s}{\sqrt{3}} = 1.7 \times 10^{-6}$$

#### A.2.2 高精度动态配气系统配比标准气体引入的不确定度分析与评定

该试验中，校准用标准气体是经高精度动态配气装置稀释后得到的。

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  $F_A$ ， $F_B$  按照下面公式计算稀释后的目标气体浓度值：

$$C = \frac{F_A}{F_A + F_B} C_S$$

式中：C—稀释后的目标气体浓度值， $\times 10^{-6} \text{mol/mol}$ ；

$C_S$ —稀释前钢瓶装标准气体的浓度值， $\times 10^{-6} \text{mol/mol}$ ；

$F_A$ —A 路流量控制器的流量显示值, L/min;

$F_B$ —B 路流量控制器的流量显示值, L/min。

假设  $X = \frac{F_A}{F_B + F_A}$ , 则上述公式变为:  $C = X \times C_S$

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

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。

#### A.2.2.1 气体标准物质引入不确定度分量 $u(C_S)$

中国计量科学研究院购买的空气中甲烷气体标准物质, 相对扩展不确定度  $U_{\text{rel}}=1\%$ ,  $k=2$ 。则有:

$$u(C_S) = \frac{1\% \times 5000}{2} = 25$$

#### A.2.2.2 稀释装置引入不确定度分量 $u(X)$

由公式  $X = \frac{F_A}{F_B + F_A}$  可知:

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

空气中甲烷气体标准物质, 标称值为  $5000 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ , 目标气体浓度值为  $1000 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 。计算出  $X = \frac{1}{5}$ 。取 A 路质量流量控制器控制流量为  $F_A = 0.4 \text{ L/min}$ , 则

$F_B = 1.6 \text{ L/min}$ 。

##### A.2.2.2.1 A 路流量控制引入的不确定度 $u(F_A)$

###### (a) 重复性引入的不确定度 $u_1(F_A)$

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 (L/min):

0.408 0.410 0.409 0.409 0.411 0.412 0.409 0.407 0.408 0.411

$$u_1(F_A) = s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.0016 \text{ L/min}$$

(b) 流量计示值误差引入的不确定度  $u_2(F_A)$

流量计最大允许误差为 $\pm 0.5\%$ ，按均匀分布计算：

$$u_2(F_A) = \frac{0.4 \times 0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.0012 \text{ L/min}$$

$$u(F_A) = \sqrt{u_1^2(F_A) + u_2^2(F_A)} = 0.002 \text{ L/min}$$

#### A.2.2.2.2 B 路流量控制引入的不确定度 $u(F_B)$

(a) 重复性引入的不确定度  $u_1(F_B)$

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 (L/min)：

1.613 1.608 1.611 1.612 1.615 1.609 1.613 1.607 1.610 1.609

$$u_1(F_B) = s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = 0.0025 \text{ L/min}$$

(b) 流量计示值误差引入的不确定度  $u_2(F_B)$

流量计最大允许误差为 $\pm 0.5\%$ ，按均匀分布计算：

$$u_2(F_B) = \frac{1.6 \times 0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.0047 \text{ L/min}$$

$$u(F_B) = \sqrt{u_1^2(F_B) + u_2^2(F_B)} = 0.0053 \text{ L/min}$$

$$u(X) = \sqrt{\left[ \frac{1}{F_A + F_B} - \frac{F_A}{(F_A + F_B)^2} \right]^2 u^2(F_A) + \left[ -\frac{F_A}{(F_A + F_B)^2} \right]^2 u^2(F_B)} = 0.10\%$$

$$u(C) = \sqrt{\left( \frac{\partial(C)}{\partial(C_s)} \right)^2 u^2(C_s) + \left( \frac{\partial(C)}{\partial(X)} \right)^2 u^2(X)} = \sqrt{X^2 u^2(C_s) + C_s^2 u^2(X)} = 7.07$$

### A.3. 不确定度评定结果

#### A.3.1 标准不确定度分量汇总

标准不确定度汇总表见表 A.3。

表 A.3 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度	不确定度来源	标准不确定度值
$u(\bar{X})$	测量重复性引入的不确定度	$1.7 \times 10^{-6}$
$u(C)$	配气系统配比标准气体引入的不确定度	$7.1 \times 10^{-6}$

## A.3.2 合成标准不确定度

构成标准不确定度的两个分量  $\bar{X}$  与  $C$ ，二者彼此独立不相关，因此可按式计算得到合成不确定度：

$$u_c(\Delta X) = \sqrt{\frac{1}{C_0^2} \times u^2(\bar{X}) + \left(-\frac{\bar{X}}{C_0}\right)^2 \times u^2(C)} = 0.74\%$$

## A.3.3 扩展不确定度的评定

取包含因子  $k=2$ ，则扩展不确定度为： $U_{\text{rel}} = k \times u_c(\Delta X) = 2 \times 0.74 = 1.5\%$

## 附录 B

## 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准记录（参考）

第 页 共 页

客户名称				客户地址		
仪器名称		仪器型号		证书编号		
生产厂家		仪器编号		温 度		
校准地点				湿 度		
校准依据						

名称	型号规格	编 号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	检定/校准证书编号	有效期至	上级溯源机构名称

1. 仪器的调整      正常; 其他: \_\_\_\_\_

2. 示值误差      使用量程: \_\_\_\_\_

标准气浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测量值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )				示值误差 (%)	测量结果不 确定度
	1	2	3	平均值		

3. 重复性

标准气体浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测量值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )						重复性 (%)
	1	2	3	4	5	6	

4. 转化效率

标准气体浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	测量值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )			转化效率
	1	2	3	

5. 响应时间

标准气体浓度值 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	时间 (s)			
	1	2	3	响应时间

校准员：\_\_\_\_\_ 核验员：\_\_\_\_\_ 校准日期：\_\_\_\_\_



## 附录 C

## 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准证书(内页)格式 (参考)

校准环境: 温度: °C; 相对湿度: %; 大气压: kPa

## 校准结果

## 一、校准结果:

标准值( $\mu\text{mol/mol}$ )	仪器测量值( $\mu\text{mol/mol}$ )	示值误差 (%)	示值误差测量结果的不确定度

二、重复性: %

三、转化效率: %

四、响应时间: s

以下空白

