

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

环境空气臭氧前体挥发性有机物 连续自动监测系统校准规范

Calibration Specification for Ambient Air Automated Monitoring
System for Ozone Precursor Volatile Organic Compounds

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

环境空气臭氧前体挥发性有机物 连续自动监测系统校准规范

Calibration Specification for Ambient

Air Automated Monitoring System for

Ozone Precursor Volatile Organic Compounds

JJF XXX—XXXX

归口单位：全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位：中国环境监测总站

中国计量科学研究院

上海市生态环境监测中心

中国测试技术研究院

参加起草单位：青岛众瑞智能仪器股份有限公司

北京鹏宇昌亚环保科技有限公司

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

师耀龙（中国环境监测总站）

毕 哲（中国计量科学研究院）

吕怡兵（中国环境监测总站）

崔虎雄（上海市环境监测中心）

余海洋（中国测试技术研究院）

参加起草人： 郭 亮（青岛众瑞智能仪器股份有限公司）

于腾跃（北京鹏宇昌亚环保科技有限公司）

目 录

引言.....	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(2)
5 校准条件	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 测量标准及其他设备.....	(3)
6 校准项目和校准方法	(3)
7 校准结果	(5)
8 复校时间间隔	(6)
附录 A 57 组分环境空气臭氧前体挥发性有机物清单.....	(7)
附录 B 校准系统概述.....	(9)
附录 C 校准原始记录格式(参考).....	(10)
附录 D 校准证书格式(参考).....	(11)
附录 E 示值误差的不确定度评定示例.....	(12)

引 言

本规范是针对环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统制定的计量校准规范。JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》等共同构成支撑本规范的基础性系列标准。本规范的校准方法和技术指标主要参考了 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》等标准中内容。

本规范为首次发布。

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于 57 组分环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统的实验室校准和现场校准，其它目标组分的环境空气挥发性有机物连续自动监测系统可参照本规范进行校准。

本规范的校准上限为 10 nmol/mol，其它测量区间的环境空气挥发性有机物连续自动监测系统可参照本规范开展实验室校准和现场校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

HJ 1010 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

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和定义

3.1 臭氧前体挥发性有机物 ozone precursors volatile organic compounds

指在光照条件下能与氮氧化物（NO_x）等发生光化学反应生成臭氧的碳氢类化合物，包括烷烃、烯烃、芳香烃、炔烃等非甲烷碳氢化合物。

3.2 分析周期 analysis period（HJ 1013-2018）

监测系统运行时连续两组测量结果之间的时间间隔。

4 概述

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统（以下简称“监测系统”）主要用于环境空气中 57 种臭氧前体挥发性有机物（附录 A）的连续自动监测。监测系统由样品采集单元、除湿和预浓缩单元、质控单元、气源单元、分析单元、数据采集和传输单元组成，如图 1 所示。

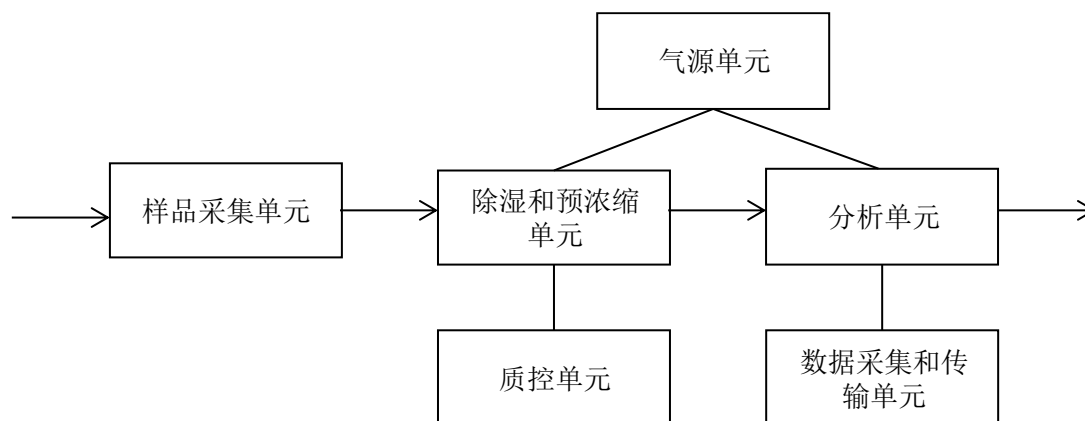


图1 连续自动监测系统结构组成

样品采集单元主要由采样管路、采样泵和流量控制单元组成，用于环境空气的连续自动采样。

除湿和预浓缩单元用于对采集的环境空气样品中的臭氧前体挥发性有机物组分进行富集，并去除环境空气中的水分、CO₂等干扰。根据预浓缩原理不同，可分为低温吸附-热解析、常温吸附-热解析、超低温冷阱浓缩-热解析等。根据除水原理不同，可分为Nafion膜除水、低温除水和常温除水等。

分析单元一般为气相色谱-氢火焰离子化检测器或气相色谱-氢火焰离子化检测器/质谱检测器联用，主要由柱温箱、色谱柱、检测器等组成，用于对富集后的挥发性有机物组分进行准确分离、定性和定量。

气源单元主要由气源和管路等组成，用于提供监测系统运行所需的载气、燃气和助燃气等。

质控单元主要由零气、气体标准物质及稀释系统等组成，用于对监测系统进行日常自校准及期间核查。

数据采集和传输单元用于采集、处理和存储监测数据，并能按指令传输监测数据和仪器设备工作状态信息。

5 计量特性

5.1 样品采集时长： ≥ 30.0 min， < 60.0 min。

5.2 分析周期： ≤ 60.0 min。

5.3 浓度示值误差： $\leq \pm 20\%$ 。

5.4 关键组分分离度

环戊烷和异戊烷的分离度、2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷的分离度及邻-二甲苯和苯乙烯的分离度 ≥ 1.0 。

5.5 湿度干扰导致的示值误差

分别测量相对湿度在 45%RH~55%RH (25°C) 标准气体和干燥标准气体,水份干扰导致的相对误差 $\leq \pm 10\%$ 。

6 校准条件

6.1 环境条件

- a) 环境温度: (10~35) °C;
- b) 电源电压: AC (220 \pm 22) V, 供电频率 (50 \pm 1) Hz;
- c) 无明显的电磁干扰、无明显的机械振动。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 气体标准物质

氮气中乙烯、乙炔、乙烷等 57 组分挥发性有机物混合气体国家有证标准物质 (57 组分详见附录 A), 并在有效期内使用; 混合气体浓度计量单位采用摩尔分数 (nmol/mol) 表示, 各组分比例约为 1:1, 浓度约为 1000nmol/mol 或更低, 稀释后的工作标气浓度 $U_{rel} \leq 5\%$ ($k=2$)。

注: 各组分比例可根据实际校准需求不同进行调整。

6.2.2 零空气、高纯氮气或合成空气

用于动态稀释气体标准物质至校准所需浓度。零空气由零气发生器产生。高纯氮气纯度应优于 99.999%, 组成合成空气的高纯氮气与氧气纯度均应优于 99.999%, 并通过除烃管进一步去除其中的碳氢化合物至满足校准需求。

6.2.3 气体动态稀释装置

稀释比能够满足校准需求。气体动态稀释装置应具有湿度控制功能, 稀释后的工作标准气体相对湿度能够控制在 45%RH~55%RH (25°C) 范围内。

6.2.4 湿度传感器

用于测定加湿稀释后工作标准气体的相对湿度, 最大允许误差: $\pm 4.0\%$ RH。

6.2.5 气体流量计

用于测定稀释后的工作标准气体流量，确保能够满足监测系统采样流量要求，最大允许误差： $\pm 2.0\%$ 。

6.2.6 电子秒表

分度值 0.01 s。

7 校准项目和校准方法

校准过程中，监测系统各项设置应与日常使用的连续自动监测状态参数设置保持一致，监测系统应处于正常工作状态。

7.1 样品采集时长

采样开始后，使用电子秒表开始计时，采样结束后结束计时，按照公式（1）计算样品采集时长。重复上述步骤 3 次，则 3 次时间间隔的算术平均值即为样品采集时长。

$$\Delta T_{sample} = T_{s-end} - T_{s-start} \quad (1)$$

式中：

ΔT_{sample} —样品采集时长，min；

$T_{s-start}$ —采样开始时间，min；

T_{s-end} —采样结束时间，min。

7.2 分析周期

正常监测状态下，第一次环境空气样品分析完成后开始计时，第二次环境空气样品分析完成后结束计时，按照公式（2）计算分析周期。重复上述步骤 3 次，则 3 次时间间隔的算术平均值即为分析周期。

$$\Delta T_{analysis} = T_{a-end} - T_{a-start} \quad (2)$$

式中：

$\Delta T_{analysis}$ —分析周期，min；

$T_{a-start}$ —第一次样品分析完成时间，min；

T_{a-end} —第二次样品分析完成时间，min。

7.3 示值误差

监测系统运行稳定后，分别稀释发生浓度约为 0.5nmol/mol、2nmol/mol、8nmol/mol 的 57 组分臭氧前体挥发性有机物工作标准气体，充分吹扫平衡后，沿采样管路通入监测系统。其它测量区间的环境空气挥发性有机物连续自动监测系统可以根据日常监测浓度调整校准浓度，示值误差浓度点按仪器测量区间的 10%、50%、90% 选取。每个浓度点测量不少于 2 次，按照公式（3）计算各浓度点的示值误差。

$$\delta_i = \frac{\overline{C}_i - C_{si}}{C_{si}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

δ_i —浓度示值误差，%；

C_{si} —气体标准物质稀释后的标准浓度值，nmol/mol；

\overline{C}_i —每个浓度点 2 次或以上测量示值的算术平均值，nmol/mol。

7.4 关键组分分离度

监测系统运行稳定后，稀释发生浓度约为 2nmol/mol 的 57 组分臭氧前体挥发性有机物工作标准气体，充分吹扫平衡后，沿采样管路通入监测系统。其它测量区间的环境空气挥发性有机物连续自动监测系统可以根据日常监测浓度调整校准浓度，浓度点按照仪器测量区间的 50% 选取。测量进行一次，通过峰宽与保留时间按照公式（4）计算环戊烷和异戊烷的分离度、2,3-二甲基戊烷和 2-甲基己烷的分离度、邻-二甲苯和苯乙烯的分离度。如监测系统为质谱检测器，采用定量碎片峰而非色谱峰计算关键组分分离度。

$$R_i = \frac{2(T_i - T_{i-1})}{W_i + W_{i-1}} \quad (4)$$

式中：

R_i —相邻组分分离度；

T_i —相邻两组分中后一组分的保留时间，min；

T_{i-1} —相邻两组分中前一组分的保留时间，min；

W_i —相邻两组分中后一组分的峰宽，min；

W_{i-1} —相邻两组分中前一组分的峰宽，min。

7.5 湿度干扰导致的示值误差

监测系统运行稳定后，分别稀释发生干燥的和相对湿度为 45%RH~55%RH（25℃）的 57 组分臭氧前体挥发性有机物工作标准气体（浓度约为 2nmol/mol，稀释比保持一致），分别充分吹扫平衡后，沿采样管路通入监测系统。其它测量区间的环境空气挥发性有机物连续自动监测系统可以根据日常监测浓度调整校准浓度，浓度点按照仪器测量区间的 50%选取。测量不少于 2 次，按照公式（5）计算水分干扰导致的示值误差。

$$\delta_w = \frac{\overline{C_m} - \overline{C_d}}{\overline{C_d}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

δ_w —湿度干扰导致的示值误差，%；

$\overline{C_m}$ —加湿标气 2 次或以上测量示值的算术平均值，nmol/mol；

$\overline{C_d}$ —干燥标气 2 次或以上测量示值的算术平均值，nmol/mol。

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) 进行现场校准的地点（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。

9 复校时间间隔

送检单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔, 建议复校时间间隔一般不超过 1 年, 如果监测系统经维修、更换重要部件或对监测系统性能有怀疑时, 应重新校准。

附录 A

57 组分环境空气臭氧前体挥发性有机物清单

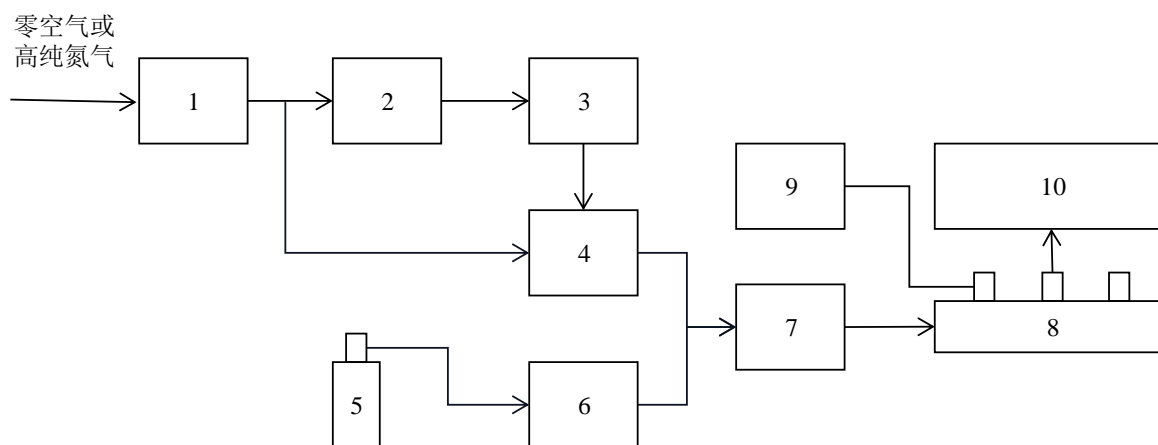
序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	乙烯	Ethylene	74-85-1	烯烃
2	乙炔	Acetylene	74-86-2	炔烃
3	乙烷	Ethane	74-84-0	烷烃
4	丙烯	Propylene	115-07-1	烯烃
5	丙烷	Propane	74-98-6	烷烃
6	异丁烷	Isobutane	75-28-5	烷烃
7	正丁烯	1-Butene	106-98-9	烯烃
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	烷烃
9	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	烯烃
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	烯烃
11	异戊烷	Isopentane	78-78-4	烷烃
12	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	烯烃
13	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	烷烃
14	反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	烯烃
15	2-甲基-1,3-丁二烯	Isoprene	78-79-5	烯烃
16	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	烯烃
17	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	烷烃
18	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	烷烃
19	2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	烷烃
20	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	烷烃
21	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	烷烃
22	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	烯烃
23	正己烷	n-Hexane	110-54-3	烷烃
24	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	烷烃
25	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	烷烃
26	苯	Benzene	71-43-2	芳烃
27	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	烷烃
28	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	烷烃
29	2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	烷烃
30	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	烷烃
31	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	烷烃
32	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	烷烃

JJF xxxx-202x

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
33	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	烷烃
34	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	烷烃
35	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	烷烃
36	甲苯	Toluene	108-88-3	芳烃
37	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	烷烃
38	正辛烷	n-Octane	111-65-9	烷烃
39	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	芳烃
40	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	芳烃
41	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	芳烃
42	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	烷烃
43	苯乙烯	Styrene	100-42-5	芳烃
44	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	芳烃
45	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	芳烃
46	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	芳烃
47	1-乙基-2-甲基苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	芳烃
48	1-乙基-3-甲基苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	芳烃
49	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	芳烃
50	对乙基甲苯	p-Ethyltoluene	622-96-8	芳烃
51	癸烷	n-Decane	124-18-5	烷烃
52	1,2,4-三甲苯	1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	芳烃
53	1,2,3-三甲苯	1,2,3-Trimethylbenzene	526-73-8	芳烃
54	间二乙苯	m-Diethylbenzene	141-93-5	芳烃
55	对二乙苯	p-Diethylbenzene	105-05-5	芳烃
56	十一烷	n-Undecane	1120-21-4	烷烃
57	十二烷	n-Dodecane	112-40-3	烷烃

附录 B

校准系统概述



1-流量控制器；2-流量控制器；3-湿度饱和器；4-混匀仓；5-气体标准物质；6-流量控制器；7-混匀仓；
8-多支路管；9-湿度传感器；10-被校准监测系统；

图 B1 校准系统连接示意图

校准系统连接如图 B1 所示。其中，流量控制器（1）用于控制稀释气流量，流量控制器（2）用于控制进入湿度饱和器的饱和湿气流量，流量控制器（6）用于控制气体标准物质流量。稀释后工作标准气体的湿度主要由流量控制器（1）和（2）进行控制，如不需要加湿，可以关闭流量控制器 2。稀释比主要由流量控制器（1）和（6）进行控制。

湿度传感器（9）用于测量加湿后的工作标气的相对湿度。

连接管路、混匀仓、多支路管应进行惰性化处理，标气瓶应使用死体积较小的减压阀，以减少吹扫平衡时间。应对管路进行适当加热，防止标气中水分凝结在管路。

附录 C

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准原始记录格式

(参考)

原始记录编号		证书编号			
送校单位		规格型号			
仪器名称		出厂编号			
生产企业		测量范围			
校准项目和校准依据					
计量标准器具:					
名称/型号	编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号	有效期
环境条件	温度: °C		相对湿度: %	大气压: kPa	
校准地点			校准时间		
校准员			核验员		
备注					

计量校准结果:

1. 样品采集时长			
测量值 (min)			平均值 (min)
1	2	3	
2. 分析周期			
测量值 (min)			平均值 (min)
1	2	3	
3. 示值误差			

组分	稀释后气体标准物质浓度 (nmol/mol)	测量值(nmol/mol)		平均值 (nmol/mol)	示值误差 (%)	相对扩展 不确定度 $U(k=2)$
		1	2			
乙烯						
乙炔						
乙烷						
丙烯						
丙烷						
异丁烷						
正丁烯						
正丁烷						
顺-2-丁烯						

反-2-丁烯						
异戊烷						
1-戊烯						
正戊烷						
反-2-戊烯						
2-甲基-1,3-丁二烯						
顺-2-戊烯						
2,2-二甲基丁烷						
环戊烷						
2,3-二甲基丁烷						

2-甲基戊烷						
3-甲基戊烷						
1-己烯						
正己烷						
2,4-二甲基戊烷						
甲基环戊烷						
苯						
环己烷						
2-甲基己烷						
2,3-二甲基戊烷						

3-甲基己烷						
2,2,4-三甲基戊烷						
正庚烷						
甲基环己烷						
2,3,4-三甲基戊烷						
2-甲基庚烷						
甲苯						
3-甲基庚烷						
正辛烷						

对二甲苯						
乙苯						
间二甲苯						
正壬烷						
苯乙烯						
邻二甲苯						
异丙苯						
正丙苯						
1-乙基-2-甲基苯						
1-乙基-3-甲基苯						

1,3,5-三甲苯						
对乙基甲苯						
癸烷						
1,2,4-三甲苯						
1,2,3-三甲苯						
间二乙苯						
对二乙苯						
十一烷						
十二烷						
4. 关键组分分离度						

	环戊烷	异戊烷	2,3-二甲基 戊烷	2-甲基己烷	邻-二甲苯	苯乙烯
保留时间 (min)						
峰宽(min)						
分离度						

5. 湿度干扰导致的示值误差

组分	干标气测量值 (nmol/mol)		干标气平均测量值 (nmol/mol)	加湿标气测量 值(nmol/mol)		加湿标气平均 测量值 (nmol/mol)	水分干扰导致 的示值误差 (%)
	1	2		1	2		
乙烯							
乙炔							
乙烷							
丙烯							
丙烷							
异丁烷							
正丁烯							
正丁烷							
顺-2-丁烯							
反-2-丁烯							
异戊烷							
1-戊烯							
正戊烷							
反 2-戊烯							
2-甲基 1,3-丁二烯							
顺-2-戊烯							
2,2-二甲基丁烷							
环戊烷							
2,3-二甲基丁烷							

2-甲基戊烷							
3-甲基戊烷							
1-己烯							
正己烷							
2,4-二甲基戊烷							
甲基环戊烷							
苯							
环己烷							
2-甲基己烷							
2,3-二甲基戊烷							
3-甲基己烷							
2,2,4-三甲基戊烷							
正庚烷							
甲基环己烷							
2,3,4-三甲基戊烷							
2-甲基庚烷							
甲苯							
3-甲基庚烷							
正辛烷							
对二甲苯							
乙苯							
间二甲苯							
正壬烷							
苯乙烯							
邻二甲苯							
异丙苯							
正丙苯							
1-乙基-2-甲基苯							
1-乙基-3-甲基苯							

1,3,5-三甲苯							
对乙基甲苯							
癸烷							
1,2,4-三甲苯							
1,2,3-三甲苯							
间二乙苯							
对二乙苯							
十一烷							
十二烷							

附录 D

环境空气臭氧前体挥发性有机物连续自动监测系统校准证书格式（参考）

校准结果				
校准项目	校准结果			
样品采集时长/(min)				
分析周期/(min)				
低浓度示值误差/(%)	组分	示值误差	组分	示值误差
	乙烯		2,3-二甲基戊烷	
	乙炔		3-甲基己烷	
	乙烷		2,2,4-三甲基戊烷	
	丙烯		正庚烷	
	丙烷		甲基环己烷	
	异丁烷		2,3,4-三甲基戊烷	
	正丁烯		2-甲基庚烷	
	正丁烷		甲苯	
	顺-2-丁烯		3-甲基庚烷	
	反-2-丁烯		正辛烷	
	异戊烷		间/对二甲苯	
	1-戊烯		乙苯	
	正戊烷		正壬烷	
	反-2-戊烯		苯乙烯	
	2-甲基-1,3-丁二烯		邻二甲苯	
	顺-2-戊烯		异丙苯	
	2,2-二甲基丁烷		正丙苯	
	环戊烷		1-乙基-2-甲基苯	
	2,3-二甲基丁烷		1-乙基-3-甲基苯	
	2-甲基戊烷		1,3,5-三甲苯	
	3-甲基戊烷		对乙基甲苯	
	1-己烯		癸烷	
	正己烷		1,2,4-三甲苯	

	2,4-二甲基戊烷		1,2,3-三甲苯	
	甲基环戊烷		间二乙苯	
	苯		对二乙苯	
	环己烷		十一烷	
	2-甲基己烷		十二烷	
	组分	示值误差	组分	示值误差
中浓度示值误差/(%)	乙烯		2,3-二甲基戊烷	
	乙炔		3-甲基己烷	
	乙烷		2,2,4-三甲基戊烷	
	丙烯		正庚烷	
	丙烷		甲基环己烷	
	异丁烷		2,3,4-三甲基戊烷	
	正丁烯		2-甲基庚烷	
	正丁烷		甲苯	
	顺-2-丁烯		3-甲基庚烷	
	反-2-丁烯		正辛烷	
	异戊烷		间/对二甲苯	
	1-戊烯		乙苯	
	正戊烷		正壬烷	
	反-2-戊烯		苯乙烯	
	2-甲基 1,3-丁二烯		邻二甲苯	
	顺-2-戊烯		异丙苯	
	2,2-二甲基丁烷		正丙苯	
	环戊烷		1-乙基-2-甲基苯	
	2,3-二甲基丁烷		1-乙基-3-甲基苯	
	2-甲基戊烷		1,3,5-三甲苯	
	3-甲基戊烷		对乙基甲苯	
	1-己烯		癸烷	
	正己烷		1,2,4-三甲苯	
	2,4-二甲基戊烷		1,2,3-三甲苯	
	甲基环戊烷		间二乙苯	

	苯		对二乙苯	
	环己烷		十一烷	
	2-甲基己烷		十二烷	
高浓度示值误差/(%)	组分	示值误差	组分	示值误差
	乙烯		2,3-二甲基戊烷	
	乙炔		3-甲基己烷	
	乙烷		2,2,4-三甲基戊烷	
	丙烯		正庚烷	
	丙烷		甲基环己烷	
	异丁烷		2,3,4-三甲基戊烷	
	正丁烯		2-甲基庚烷	
	正丁烷		甲苯	
	顺-2-丁烯		3-甲基庚烷	
	反-2-丁烯		正辛烷	
	异戊烷		间/对二甲苯	
	1-戊烯		乙苯	
	正戊烷		正壬烷	
	反-2-戊烯		苯乙烯	
	2-甲基 1,3-丁二烯		邻二甲苯	
	顺-2-戊烯		异丙苯	
	2,2-二甲基丁烷		正丙苯	
	环戊烷		1-乙基-2-甲基苯	
	2,3-二甲基丁烷		1-乙基-3-甲基苯	
	2-甲基戊烷		1,3,5-三甲苯	
	3-甲基戊烷		对乙基甲苯	
	1-己烯		癸烷	
	正己烷		1,2,4-三甲苯	
	2,4-二甲基戊烷		1,2,3-三甲苯	
	甲基环戊烷		间二乙苯	
	苯		对二乙苯	
	环己烷		十一烷	

	2-甲基己烷		十二烷	
关键组分分离度	环戊烷与异戊烷	2,3-二甲基戊烷与 2-甲基己烷		邻-二甲苯和苯乙烯
湿度干扰导致的示值误差/(%)	组分	水分干扰导致的示值误差	组分	水分干扰导致的示值误差
	乙烯		2,3-二甲基戊烷	
	乙炔		3-甲基己烷	
	乙烷		2,2,4-三甲基戊烷	
	丙烯		正庚烷	
	丙烷		甲基环己烷	
	异丁烷		2,3,4-三甲基戊烷	
	正丁烯		2-甲基庚烷	
	正丁烷		甲苯	
	顺-2-丁烯		3-甲基庚烷	
	反-2-丁烯		正辛烷	
	异戊烷		间/对二甲苯	
	1-戊烯		乙苯	
	正戊烷		正壬烷	
	反 2-戊烯		苯乙烯	
	2-甲基 1,3-丁二烯		邻二甲苯	
	顺-2-戊烯		异丙苯	
	2,2-二甲基丁烷		正丙苯	
	环戊烷		1-乙基-2-甲基苯	
	2,3-二甲基丁烷		1-乙基-3-甲基苯	
	2-甲基戊烷		1,3,5-三甲苯	
	3-甲基戊烷		对乙基甲苯	
	1-己烯		癸烷	
	正己烷		1,2,4-三甲苯	
	2,4-二甲基戊烷		1,2,3-三甲苯	
	甲基环戊烷		间二乙苯	
	苯		对二乙苯	

	环己烷		十一烷	
	2-甲基己烷		十二烷	

附录 E

环境空气臭氧前体挥发性有机物示值误差的不确定度评定示例（参考）

E.1 建立测量模型

E.1.1 测量模型

将气体标准物质、零空气（高纯合成空气或高纯氮气）、气体动态稀释装置和被校监测系统通过管路连接起来，待系统开机预热稳定后，分别稀释产生不同浓度的气体标准物质通入系统，读取系统的示值，重复测量 2 次，并计算其平均值，与标准气体的标准值进行比较，两者的差值即为示值误差 δ_i 。

按示值误差计算公式（D.1）建立测量模型。

$$\delta_i = \bar{C}_i - C_{si} \quad (\text{D.1})$$

式中： δ_i ——浓度示值误差，nmol/mol；

C_{si} ——气体标准物质稀释后浓度值，nmol/mol；

\bar{C}_i ——每个浓度点测量示值的算术平均值，nmol/mol。

E.1.2 合成标准不确定度

对于输出量 δ_i 而言，由于输入量 \bar{C}_i 为第 i 校准点 2 次或以上测量结果的平均值， C_{si} 为标准气体的标准值，两者相互独立，相关系数为零，故由公式（D.1）依据不确定度传播律得到合成标准不确定度公式：

$$u_c^2(\delta_i) = c^2(\bar{c}_i)u^2(\bar{c}_i) + c^2(c_{si})u^2(c_{si}) \quad (\text{D.2})$$

式中： $u_c(\delta_i)$ ——示值误差的标准不确定度，nmol/mol；

$u(\bar{c}_i)$ ——被校系统引入的标准不确定度分量，nmol/mol；

$u(c_{si})$ ——气体标准物质引入的标准不确定度分量，nmol/mol。

E.1.3 灵敏系数

式（D.2）中灵敏系数为：

$$c(\bar{c}_i) = \frac{\partial \delta_i}{\partial \bar{c}_i} = 1 \quad (\text{D.3})$$

$$c(c_{si}) = \frac{\partial \delta_i}{\partial c_{si}} = -1 \quad (\text{D.4})$$

根据公式（D.3）、公式（D.4）得到合成标准不确定度：

$$u_c^2(\delta_i) = u^2(\bar{c}_i) + u^2(c_{si}) \quad (\text{D.5})$$

E.2 输入量的不确定度来源分析

E.2.1 被校系统引入的标准不确定度分量 $u(\bar{c}_i)$ ，包括：

- a) 由被校系统测量重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(\bar{c}_i)$ ；
- b) 由被校系统分辨力引入的标准不确定度分量 $u_2(\bar{c}_i)$ 。

测量重复性引入的标准不确定度分量和系统分辨力引入的不确定度分量合成作为被校系统引入的标准不确定度分量。

E.2.2 由稀释后的气体标准物质引入的标准不确定度分量 $u(c_{si})$ ，包括：

- a) 由有证气体标准物质引入的标准不确定度分量 $u_1(c_{si})$ ；
- b) 由气体动态稀释装置引入的标准不确定度分量 $u_2(c_{si})$ 。

有证气体标准物质引入的标准不确定度分量和气体动态稀释装置引入的不确定度分量合成作为稀释后的气体标准物质引入的标准不确定度分量。

E.3 不确定度分量评定

E.3.1 被校系统引入的标准不确定度分量 $u(\bar{c}_i)$

E.3.1.1 由测量重复性引入的标准不确定度分量 $u_1(\bar{c}_i)$

在重复测量条件下，通过系统测量动态稀释后的气体标准物质，连续测量 2 次，以 2nmol/mol 三甲基苯的校准为例，测得数据见表 D.1。

表 D.1 重复性测量结果

标准气体	标准值 (nmol/mol)	被校准仪器示值 (nmol/mol)		极差 (nmol/mol)	测量重复性引入 的标准不确定度 (nmol/mol)
		1	2		
三甲基苯	2.20	2.14	2.18	0.04	0.025

实际测量时，在重复条件下连续测量 2 次，以 2 次测量的平均值作为测量结果，依据极差法，测量重复性引入的标准不确定度为：

$$u_1(\bar{c}_i) = \frac{0.04}{1.13 \times \sqrt{2}} = 0.025 \text{ nmol/mol}$$

E.3.1.2 由被校系统分辨力引入的标准不确定度分量 $u_2(\bar{c}_i)$

系统的显示分辨力为 0.01 nmol/mol，按均匀分布，则其引入的标准不确定度为：

$$u_2(\bar{c}_i) = 0.29 \times 0.01 = 0.0029 \text{ } \mu\text{mol/mol}$$

E.3.1.3 被校系统引入的标准不确定度分量 $u(\bar{c}_i)$

$$u(\bar{c}_i) = \sqrt{0.025^2 + 0.0029^2} = 0.025 \text{ nmol/mol}$$

E.3.2 由稀释后的气体标准物质引入的标准不确定度分量 $u(c_{si})$

校准时采用的混合气体标准物质经动态稀释仪稀释后的浓度作为标准浓度：

$$C_{si} = \frac{C_s \times F_1}{F_2} \quad (D.5)$$

式中： C_{si} ——气体标准物质稀释后浓度值，nmol/mol；

C_s ——混合气体标准物质，nmol/mol；

F_1 ——动态气体稀释装置中混合气体标准物质流量，ml/min；

F_2 ——动态气体稀释装置中零空气流量，ml/min。

C_s 、 F_1 、 F_2 相互独立，相关系数为零，故由公式（D.5）依据不确定度传播律得到合成标准相对不确定度公式：

$$u_{c,rel}^2(C_{si}) = u_{rel}^2(C_s) + u_{rel}^2(F_1) + u_{rel}^2(F_2) \quad (D.6)$$

式中： $u_{c,rel}(C_{si})$ ——气体标准物质稀释后浓度值的相对标准不确定度，%；

$u_{rel}(C_s)$ ——混合气体标准物质的相对标准不确定度，%；

$u_{rel}(F_1)$ ——动态气体稀释装置中混合气体标准物质流量的相对标准不确定度，%；

$u_{rel}(F_2)$ ——动态气体稀释装置中零空气流量的相对标准不确定度，%。

由于混合标气扩展相对不确定度为4%， $k=2$ ，则相对标准不确定度为2%。动态气体稀释装置中气体流量控制器经校准流量的相对标准不确定度均为1%。

根据公式（D.6）得到合成标准相对不确定度：

$$u_{c,rel}^2(C_{si}) = \sqrt{2\% ^2 + 1\% ^2 + 1\% ^2} = 2.45\%$$

E.4 标准不确定度分量一览表

表 D.2 标准不确定度分量一览表

输入量	不确定度来源	符号	数值 nmol/mol	相对 %	灵敏 系数	输出量的相对标准 不确定度分量 /($\mu\text{mol/mol}$)
三甲苯测量 重复性	三甲苯测量重复性 引入的不确定度	$u_1(\bar{c}_i)$	0.025	1.1%	1	0.06
三甲苯显示 分辨力	三甲苯显示分辨力 引入的不确定度	$u_2(\bar{c}_i)$	0.0029	0.1%	1	0.029
气体标准物 质	气体标准物质引入 的不确定度	$u_{rel}(C_s)$	-	2%	1	0.11
稀释装置流 量（标气）	标气流量引入的不 确定度	$u_{rel}(F_1)$	-	1%	1	0.11

稀释装置流量（零气）	零空气流量引入的不确定度	$u_{rel}(F_2)$	-	1%	1	0.029
------------	--------------	----------------	---	----	---	-------

E.5 合成标准不确定度

由于各标准不确定度分量各自独立，互不相关，因此：

$$u_{c(rel)}(\delta_i) = \sqrt{1.1\%^2 + 2.45\%^2} = 2.7\%$$

E.6 扩展不确定度

三甲苯示值误差的相对扩展不确定度：

$$U = k \times u_{c(rel)}(\delta_i) , k=2$$

$$U = 5.4\%$$

E.7 测量不确定度的报告

被校准系统在 2nmol/mol 浓度附近测量三甲苯的相对扩展不确定度为：

$$U = 5.4\%$$