

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ****-2022

环境空气非甲烷总烃连续自动监测 系统校准规范

Calibration Specification of Ambient Air Non-
Methane Hydrocarbon Continuous Automated
Monitoring System

****_**_**发布

****_**_**实施

国家市场监督管理总局 发布

环境空气非甲烷总烃连续自动 监测系统校准规范

JJF xxxx-2022

Calibration Specification of Ambient Air
Non-Methane Hydrocarbon Continuous
Automated Monitoring System

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：上海市环境监测中心

中国环境监测总站

中国环境科学研究院

参加起草单位：四川省成都生态环境监测中心站

中国测试技术研究院

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：

杨 勇（上海市环境监测中心）

段玉森（上海市环境监测中心）

师耀龙（中国环境监测总站）

吴 海（中国计量科学研究院）

参加起草人：

陈 勇（四川省成都生态环境监测中心站）

周 鑫（中国测试技术研究院）

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	2
6 校准条件	2
6.1 环境条件	2
6.2 测量标准及配套设备	2
7 校准项目和校准方法	3
7.1 空白示值	错误!未定义书签。
7.2 示值误差	错误!未定义书签。
7.3 重复性	3
7.4 响应因子	3
8 校准结果表达	4
9 复校时间间隔	5
附录 A 校准原始记录	6
附录 B 校准证书（内页）格式	8
附录 C 可加湿动态稀释校准装置工作原理	9
附录 D 环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统示值误差不确定度评定示例	10

引言

JJF 1070《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范定制工作的基础性系列规范。

本规范的制订，参考了 HJ 1012《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》及 JJF 1907《环境空气在线监测气体分析仪校准规范》中的部分内容。

本规范为首次发布。

环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于测量环境空气中非甲烷总烃连续自动监测系统（以下简称监测系统）的校准。

本规范中非甲烷总烃连续自动监测系统的工况测量范围：0~1000 nmol/mol(以碳计)。

2 引用文件

本规范内容引用了下列文件中的条款，凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本规范。

HJ 1012 环境空气和废气总烃、甲烷和非便携式监测仪技术要求及检测方法

JJF 1907 环境空气在线监测气体分析仪校准规范

3 术语和计量单位

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

非甲烷总烃 nonmethane hydrocarbons(NMHC)

指在规定的测定条件下，在监测系统的氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其他气态有机化合物的总和（除另有说明，结果以碳计）。

3.2

响应因子 response factor

氢火焰离子化检测器测量其他气态有机化合物响应值相对于测量丙烷响应值的无量纲比值。

4 概述

监测系统原理主要是基于气相色谱-氢火焰离子化检测法。环境空气以恒定的流量进入具有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪，通过色谱柱分离、阀切换、反吹等手段分离出总烃中的甲烷，使非甲烷总烃单独出峰，根据峰面积/峰高对非甲烷总烃自动进行定量分析，采样方式为吸入式。

监测系统由样品采集单元、质控单元、气源单元、分析单元、数据采集和传输单元以及其他辅助设备等组成。

5 计量特性

计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量特性要求	技术指标
空白示值	$\leq 20 \text{ nmol/mol}$ (以碳计)
示值误差	$\pm 10\%$
重复性	$\leq 3\%$
响应因子	乙烯 0.8~1.1, 甲苯 0.9~1.05, 乙酸乙酯 0.6~0.8, 三氯乙烯 0.95~1.1

注：以上各项指标不用于合格性判定，仅作参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

环境温度： $(15\sim 35)^\circ\text{C}$ ；

相对湿度： $\leq 85\%$ ；

大气压： $(80\sim 106) \text{ kPa}$ ；

供电电压：AC $(220\pm 22) \text{ V}$ ， $(50\pm 1) \text{ Hz}$ 。

6.2 测量标准及配套设备

气体标准物质体均应使用国家计量行政部门批准颁布的有证标准物质，其他设备应有效溯源。

6.2.1 零气：除烃空气，其中碳氢化合物浓度 $\leq 10 \text{ nmol/mol}$ (以碳计)。

6.2.2 氮气中的丙烷标准物质：浓度 $10 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度不大于 2% ， $k=2$ 。

6.2.3 氮气中的乙烯标准物质：浓度 $25 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度不大于 2% ， $k=2$ 。

6.2.4 氮气中的甲苯标准物质：浓度 $10 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度不大于 2% ， $k=2$ 。

6.2.5 氮气中的乙酸乙酯标准物质：浓度 $25 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度不大于 2% ， $k=2$ 。

6.2.6 氮气中的三氯乙烯标准物质：浓度 $25 \mu\text{mol/mol}$ ，相对扩展不确定度不大于 2% ， $k=2$ 。

6.2.7 稀释气应采用零气，稀释后的气体标准物质体相对扩展不确定度不大于 3% ， $k=2$ 。

6.2.8 管路：气体标准物质体所经管路应进行惰性化处理。

6.2.9 温度计：测量范围： $(0\sim 50)^\circ\text{C}$ ；最大允许误差： $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

6.2.10 湿度计：测量范围： $5\%\sim 100\%$ 相对湿度；最大允许误差： $\pm 5\%$ 相对湿度。

6.2.11 气压计：测量范围： $(80\sim 1064) \text{ hPa}$ ；最大允许误差： $\pm 2.5 \text{ hPa}$ 。

7 校准项目和校准方法

7.1 空白示值

通入含约 60%相对湿度（温度为 25℃条件下）的零气，待读数稳定后，记录监测系统的示值，重复测量 3 次。计算 3 次响应平均值。

7.2 示值误差

通入浓度约为 200 nmol/mol(以碳计)、800 nmol/mol(以碳计)的丙烷气体标准物质体，待读数稳定后，记录监测系统示值 y_i ，每一种浓度标准物质分别重复测量 3 次，将 3 次测定的示值取平均值后，根据公式（1）计算示值误差：

$$r(\delta_i) = \frac{y_i - x_i}{x_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$r(\delta_i)$ ——示值误差，%；

y_i ——仪器示值，nmol/mol(以碳计)；

x_i ——通入气体标准物质浓度，nmol/mol(以碳计)。

7.3 重复性

通入浓度约为 500 nmol/mol(以碳计)的丙烷气体标准物质体，待读数稳定后，记录监测系统示值 y_i ，然后通入零空气气体，使之回落后，再通入上述浓度的气体标准物质体。重复测量 6 次。按式（2）计算单个测得值的相对标准偏差作为监测系统的重复性。

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

式中：

S_r ——单个测得值的相对标准偏差；

\bar{y} ——6 次示值的算术平均值，nmol/mol(以碳计)；

y_i ——第 i 次测量的示值，nmol/mol(以碳计)；

n ——测量次数。

7.4 响应因子

分别通入浓度约为 500 nmol/mol(以碳计)的丙烷、乙烯、甲苯、乙酸乙酯、三氯乙烯气体标准物质，分别按式（3）乙烯、甲苯、乙酸乙酯、三氯乙烯等物质与同浓度丙烷(以碳计)之间进行比较以获得相对质量响应因子，重复上述测试 3 次。

$$f_c = \frac{\frac{S_i}{C_{c,i}}}{\frac{S_{ref}}{C_{c,ref}}} \quad (3)$$

式中：

f_c ——是物质与丙烷相比的响应因子，无量纲；

S_i ——是物质 i 的氢火焰离子化检测器测量示值（测量信号）；

$C_{c,i}$ ——是物质 i 的碳浓度，nmol/mol(以碳计)；

S_{ref} ——是丙烷的氢火焰离子化检测器测量示值（测量信号）；

$C_{c,\text{ref}}$ ——是丙烷的碳浓度，nmol/mol(以碳计)。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，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) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 送校单位的名称和地址；
- 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受日期；
- 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，包括名称及编号；
- 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) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识，校准员、核验员的签名以及校准日期；
- 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

监测系统复校时间间隔由使用者根据监测系统的使用情况、监测系统本身性能等因素决定，推荐复校时间间隔不超过1年。在相邻两次校准期间，如对监测系统的检测数据有怀疑或监测系统更换主要部件及修理后，可考虑对监测系统的重新校准。

附录 A

校准原始记录（参考）

校准日期： 年 月 日

共 2 页 第 1 页

原始记录编号			证书编号		
送校单位				型号/规格	
系统名称				测量范围	
制造厂				出厂编号	
环境条件	温度： °C	相对湿度： %	大气压： kPa		
	地点：				
校准使用的主要校准设备：					
名称	测量范围	编号	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	证书编号	有效期至
校准员			核验员		
依据的技术文件：					

1. 空白示值

测量示值 (nmol/mol, 以碳计)			平均值 (nmol/mol, 以碳计)
第 1 次	第 2 次	第 3 次	

2. 示值误差

测量点浓度 (nmol/mol, 以碳计)	测量次数	测量示值 (nmol/mol, 以碳计)	平均值	示值误差 %
	1			
	2			
	3			
	1			
	2			
	3			

3. 重复性

测量点浓度 (nmol/mol, 以碳计)	示值 (nmol/mol, 以碳计)						平均值 \bar{y} (nmol/mol, 以碳计)	重复性 S_r
	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄	y ₅	y ₆		

4. 响应因子

检测组分	测量点浓度 (nmol/mol, 以碳计)	示值 (测量信号)			示值均值 (测量信号)	响应因子
	C	S _{i1}	S _{i2}	S _{i3}	\bar{S}	
丙烷						/
乙烯						
甲苯						
乙酸乙酯						
三氯乙烯						

附录 B

校准证书（内页）格式（参考）

校准项目	校准结果
空白示值	
示值误差	
重复性	
响应因子	

第 X 页 共 X 页

附录 C

可加湿动态稀释校准装置工作原理

图 C.1 为可加湿动态稀释校准装置校准流程示意图。

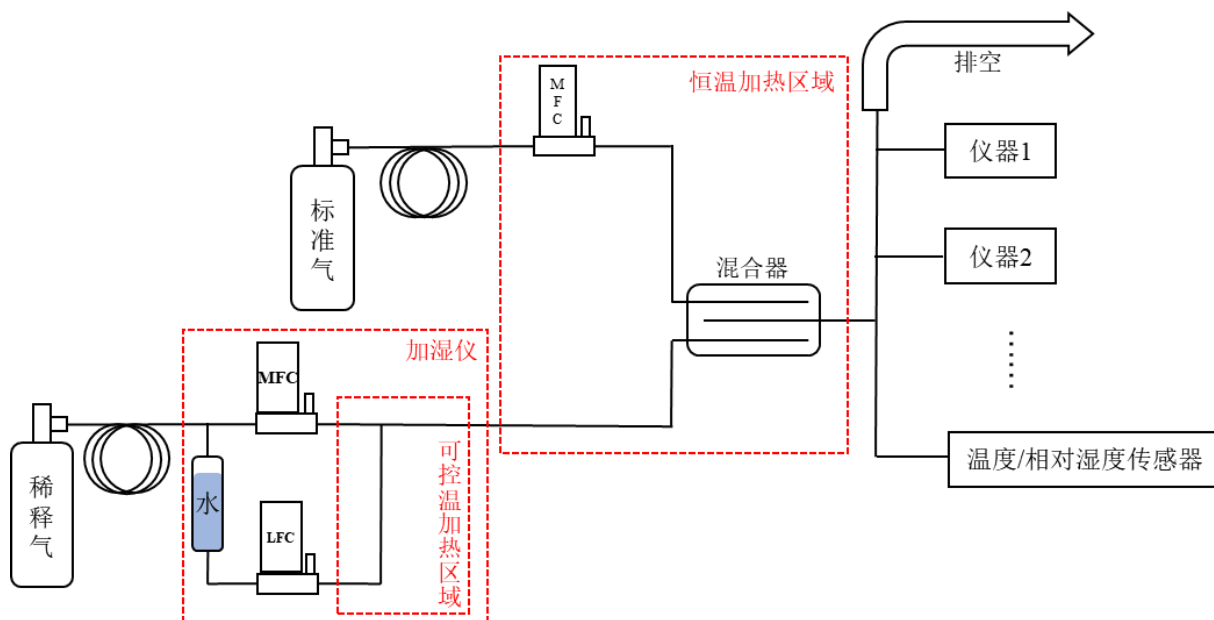


图 C.1 可加湿动态稀释校准装置流程图

稀释气（零气）经过三通管路，一路由内部管路输送到数字式高精度质量流量控制器（MFC），按需控制质量流量控制器的输出流量；另一路输出到水箱，作为水流的动力，水箱内的水通过内部管路输送到液体流量控制器（LFC），按需控制液体流量控制器的输出流量。在输出管路外侧包裹可控温的管路加热组件，使其加热到指定温度，让管路中的水汽化。稀释气经数字式高精度质量流量控制器的输出和水经液体流量控制器并气化后的输出通过三通合并成一条管路，且合并后的管路包裹可控温的管路加热组件，使其加热到指定温度，连接到混合器中与气体标准物质混合稀释。

气体标准物质和稀释气通过数字式高精度质量流量控制器控制稀释气和气体标准物质流量，高浓度标气与稀释气进入混合池进行充分稀释后得到所需浓度气体。配气系统内部应采用全管路惰性化处理，确保无高浓度物质残留。稀释后的气体标准物质体通过管路进入需要校准的非甲烷总烃监测系统，其中一路支管应接可量值溯源的温度、相对湿度传感器用于监控加湿后气体的温度及相对湿度，管路后端进行排空以平衡大气压。温度、相对湿度传感器测量值与设定值的偏差应分别不大于 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 5\%$ 。

附录 D

环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统示值误差不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 环境条件：

- a) 环境温度：(15~35) °C；
- b) 相对湿度：≤85%；
- c) 大气压：(80~106) kPa；
- d) 供电电压：AC (220±22) V, (50±1) Hz。

D.1.2 测量标准：能够稳定发生浓度约为仪器工况测量量程 5%、10%、20%、50%和 100% 的标准气体。氮气中丙烷标准气体可通过高浓度钢瓶气稀释得到。稀释后的标准气体浓度以碳计，相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ 。

D.1.3 被校仪器：环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统。

D.1.4 测量方法：将动态配气在线校准装置联入监测系统。仪器通电预热，保持正常工作状态。通入浓度约为工况测量量程 50%的标准气体，待仪器稳定后，取连续 6 次仪器读数的算术平均值为仪器示值，仪器示值与标准气体浓度值的差值即为该系统的示值误差。

D.2 测量模型

$$\Delta C = Y - X \quad (\text{D.1})$$

式 (D.1) 中：

ΔC ——连续自动监测系统的示值误差，nmol/mol（以碳计）；

Y ——为仪器示值，nmol/mol（以碳计）；

X ——为标准气体浓度，nmol/mol（以碳计）。

D.3 测量不确定度来源

- a) 测量标准物质引入的不确定度。
- b) 环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统校准曲线引入的不确定度。
- c) 测量重复性引入的不确定度。人员操作、环境条件的影响和被校仪器的变动性影响体现在测量重复性中。
- d) 数值修约引入的不确定度。

D.4 各输入量的标准不确定度评定

D.4.1 测量标准即标准气体的定值引入的标准不确定度 u (标准物质)

根据校准规范，稀释后的标准气体相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ ，则相对标准不确定度为： $u_{\text{rel}}(\text{标准物质}) = 1.5\%$ 。

以 50%工况测量量程为例，标准气体浓度值为 C_3H_8 ：500 nmol/mol（以碳计），则标准不确定度为：

$$u(\text{标准物质}_{\text{C}_3\text{H}_8}) = 500 \times 1.5\% = 7.500 \text{ nmol/mol (以碳计)}$$

D.4.2 校准曲线引入的标准不确定度 u (校准曲线)

用丙烷-氮气标准气、除烃空气经动态稀释仪配制混合标准气，稀释成 6 个不同浓度的标准系列。经环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统测量，以 C_3H_8 浓度（nmol/mol，以碳计）为横坐标，以相应的峰面积为纵坐标，绘制非甲烷总烃的校准曲线，根据校准曲线计算出相关系数 r ，斜率 b 和截距 a 。结果如表 D.1 所示。

表 D.1 非甲烷总烃校准曲线

C_3H_8 浓度 (nmol/mol, 以碳计)	0	50	100	200	500	1000
峰面积(pA*s)	11.208	44.370	75.513	140.560	333.269	658.532

由上表的数据得：

$$y = 0.6468x + 11.16$$

其中：相关系数 $r = 0.9999$ ，斜率 $b = 0.6468$ ，截距 $a = 11.16$

对样品进行 6 次测量，非甲烷总烃均值 \bar{c} 为 495.30 nmol/mol（以碳计）。

校准曲线的精密度反映各实验点距离回归直线的离散程度，这种离散性是当排除了 X 对 Y 的线性影响之后（当 X 固定时），衡量所有随机因素对 Y 波动的影响，校准曲线的精密度常用剩余标准差 S_R 表示：

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2}{n - 2}} = 0.8455$$

校准曲线拟合的标准不确定度：

$$u(\text{校准曲线}_{\text{C}_3\text{H}_8}) = \frac{S_R}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{c} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.807 \text{ nmol/mol (以碳计)}$$

D.4.3 测量重复性引入的标准不确定 u (重复性)

选择冷杉公司非甲烷总烃在线监测仪，通入稀释后的气体标准物质（以 50%工况测量量程为例），在同一条件下重复测量 6 次，得到测量数据列，计算出各点的实验标准偏差，结果如表 D.2 所示。

表 D.2 各点重复性测得值的标准偏差

标准气体浓度值 nmol/mol（以碳 计）		示值 nmol/mol（以碳计）						平均值 \bar{y}_i nmol/mol（以 碳计）	s nmol/mol （以碳计）
		y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6		
C ₃ H ₈	500	493.69	492.08	496.53	497.86	495.01	496.62	495.30	2.137

由测量重复性引入的标准不确定度为：

$$u(\text{重复性}_{\text{C}_3\text{H}_8}) = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}{\sqrt{n}} = 0.873 \text{ nmol/mol (以碳计)}$$

D.4.4 数值修约引入的标准不确定度 u (修约)

按修约间隔评定其标准不确定度，根据报出数据保留有效数字的位数，修约间隔为修约值的最小单元为 0.01。以概率 $p = 1$ 的分散区间半宽 a 为 0.5×0.01 ，按矩形分布考虑， $k = \sqrt{3}$ ，则数值修约的标准不确定度为：

$$u(\text{修约}_{\text{C}_3\text{H}_8}) = \frac{0.5 \times 0.01}{\sqrt{3}} = 0.003 \text{ nmol/mol (以碳计)}$$

D.5 合成标准不确定度

表 D.2 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度值
u (标准物质)	气体标准物质的定值不确定度引入的标准不确定度	7.500 nmol/mol（以碳计）
u (校准曲线)	环境空气非甲烷总烃连续自动监测系统校准曲线引入的标准不确定度	0.807 nmol/mol（以碳计）
u (重复性)	测量重复性引入的标准不确定度	0.873 nmol/mol（以碳计）

$u(\text{修约})$	数值修约引入的标准不确定度	0.003 nmol/mol (以碳计)
----------------	---------------	----------------------

合成标准不确定度:

$$u_c(\Delta C_{C_3H_8}) = \sqrt{u^2(\text{标准物质}_{C_3H_8}) + u^2(\text{校准曲线}_{C_3H_8}) + u^2(\text{重复性}_{C_3H_8}) + u^2(\text{修约}_{C_3H_8})}$$

$$= 7.594 \text{ nmol/mol (以碳计)}$$

6 扩展不确定度

50%工况测量量程校准点示值误差的扩展不确定度, 直接取包含因子 $k=2$, 其对应的置信概率约为 95%。

$$U(\Delta C_{C_3H_8}) = k \times u_c = 2 \times 7.594 \approx 15.19 \text{ nmol/mol (以碳计)}$$