



福建省地方计量技术规范

JJF(闽)1117-2021

空气质量自动监测系统校准规范

Calibration Specification for On-line Monitoring System
of Air Monitoring Station

2021-07-19 发布

2021-10-19 实施

福建省市场监督管理局 发布

空气质量自动监测
系统校准规范

JJF (闽) 1117-2021

Calibration Specification for On-line Monitoring
System of Air Monitoring Station

归口单位：福建省市场监督管理局

主要起草单位：福建省计量科学研究院

晋江市环境保护监测站

参加起草单位：赛默飞世尔科技（中国）有限公司

本规范委托福建省计量规范技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

夏 阳（福建省计量科学研究所）

陈小燕（晋江市环境保护监测站）

施俊岳（晋江市环境保护监测站）

参加起草人：

张天载（晋江市环境保护监测站）

郑昌涌（赛默飞世尔科技（中国）有限公司）

王灿煌（晋江市环境保护监测站）

颜耀智（福建省计量科学研究所）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语定义	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 空气质量监测系统校准条件	(3)
6.2 被校系统要求	(3)
6.3 测量标准及其他设备	(3)
7 校准项目和校准方法	(4)
7.1 实验室状态下被校准气体污染物连续监测系统主要计量特性	(4)
7.2 实验室状态下被校准颗粒物污染物连续监测系统主要计量特性	(5)
7.3 工况下被校准颗粒物污染物连续监测系统的主要计量特性	(7)
8 校准结果表达	(8)
9 复校时间间隔	(8)
附录A1 实验室条件下气体污染物连续监测系统校准记录(格式)	(9)
附录A2 实验室条件下颗粒物污染物连续监测系统校准记录(格式)	(10)
附录A3 工况状态下颗粒物污染物连续监测系统校准记录(格式)	(11)
附录B 空气质量自动监测系统校准证书内页(格式)	(12)
附录C1 实验室状态下被校准在线气体污染物分析仪示值误差 uncertainty 评定 ...	(13)
附录C2 工况下被校准在线颗粒物污染物(PM _{2.5})分析仪示值误差 uncertainty 评定	(16)

引 言

本规范是依据 JJF1001-2011 《通用计量术语及定义》、JJF1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》、JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》 为基础性系列规范而制定。

本规范主要参考 GB 3095-2012 《环境空气质量标准》、HJ 818-2018 《环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》、HJ 817-2018 《环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统运行和质控技术规范》、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》、HJ 653-2013 《环境空气颗粒物 (PM₁₀、PM_{2.5}) 连续自动监测系统技术要求及检测方法》 编制而成。

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 SO₂、NO₂、O₃、CO、PM₁₀ 及 PM_{2.5} 参数的校准。

2 引用文件

本规范引用以下文件：

GB 3095-2012 环境空气质量标准；

HJ 193-2013 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统安装验收技术规范；

HJ 653-2013 环境空气颗粒物 (PM₁₀、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；

HJ 655-2013 环境空气颗粒物 (PM₁₀、PM_{2.5}) 连续自动监测系统安装和验收技术规范；

HJ 817-2018 环境空气颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 连续自动监测系统运行和质控技术规范；

HJ 818-2018 环境空气气态污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO) 连续自动监测系统运行和质控技术规范。

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

3 术语定义

3.1 空气质量自动监测系统 automated ambient air quality monitoring

空气质量自动监测系统主要是对空气中的常规污染因子（包括气体污染物及颗粒物）和气象等参数进行 24 小时连续在线的监测。6 项空气污染物基本项目分别为 SO₂、NO₂、O₃、CO、PM₁₀ 及 PM_{2.5}。

4 概述

空气质量自动监测系统主要用于环境空气中气体污染物 (SO₂、NO₂、O₃、CO 等) 及颗粒物污染物 (PM₁₀ 及 PM_{2.5} 等) 的实时监测，其监测结果最终作为环境空气质量的

评价与管理的技术依据，主要由气体污染物监测系统和颗粒物监测系统两部分组成。

气体污染物监测系统主要有点式和开放光程两种监测模式，工作原理见表 1。

表 1 气体污染物监测系统工作原理

	点式分析仪器	开放光程分析仪器
SO ₂	紫外荧光、紫外脉冲荧光	紫外差分吸收光谱法(280 nm~310 nm)
NO ₂	钼炉转化+化学发光法	紫外差分吸收光谱法(340 nm~370 nm)
O ₃	紫外吸收法	紫外差分吸收光谱法(280 nm~300 nm)
CO	非分散红外吸收法、气体滤波相关红外吸收法	/

颗粒物污染物连续监测系统主要包括样品采样单元（采样头，切割器，采样管，采样泵等）、样品测量单元（主要有震荡天平法和 β 射线法两种测量原理）、数据采集和传输单元及其他辅助设备。（详见图 1）

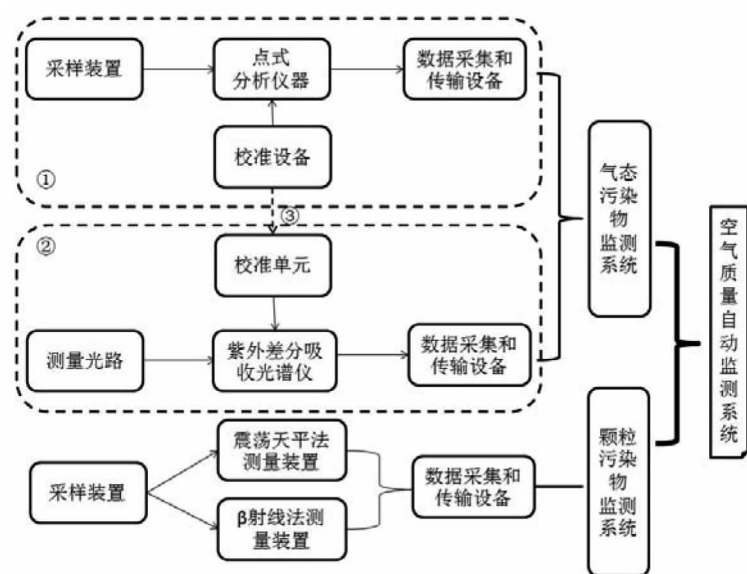


图 1 空气质量在线监测系统结构示意图

图中①：点式分析系统结构；②：开放光程分析系统结构；③：部分类型的开放光程仪器需要点式仪器中动态校准仪及零气发生装置。

5 计量特性

表 2 实验室状态④下被校准气体污染物连续监测系统主要计量特性

校准项目		计量特性
80%量程漂移		$\leq 10 \text{ nmol/mol}$ (SO ₂ 、NO ₂ 、O ₃) /24h, $\leq 1 \mu\text{mol/mol}$ (CO) /24h
浓度	示值误差	$\leq 2\% \text{FS}$ (SO ₂ 、NO ₂ 、CO), $\leq 4\% \text{FS}$ (O ₃)
	重复性	5%

1. 表 2 中的计量特性不作为合格判定依据，仅供校准参考，超过以上指标建议重新校准；
2. “④”：实验室状态：指在实验室环境中，采用标气和标准器相结合的方法进行校准；
3. “FS”：对应仪器的满量程。

表3 实验室状态下被校准颗粒物污染物监测系统主要计量特性

校准项目		计量特性
采样口温度示值误差		$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
大气压示值误差		$\pm 1\text{ kPa}$
湿度		$\pm 4\%\text{RH}$
流量	示值误差	$\pm 5\%$
	重复性	$\leq 2\%$
1. 表3中的计量特性不作为合格判定依据, 仅供校准参考, 超过以上指标建议重新校准。		

表4 工况状态⑤下被校准颗粒物污染物连续监测系统整体计量特性

校准项目	计量特性	比对条件⑦
示值误差⑥	$\pm 5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ $(\leq 35\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3)$; $\pm 15\%$ $(> 35\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3)$	日均值 $\geq 10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$
备注: 1. 表4中的计量特性不作为合格判定依据, 仅供校准参考, 超过以上指标建议重新校准; 2. “⑤”: 工况状态即指实际工作状态, 如无特殊说明, 规范所示数值为标准状态(压力为101.325kPa, 温度为273 K)下数值; 3. “⑥”: 工况下被校准颗粒物污染物连续监测的示值误差是指日均值示值误差; 4. “⑦”: 当标准器监测实际空气值不满足比对条件时, 不建议在工况状态下校准。		

6 校准条件

6.1 环境要求:

室外环境温度: $(-30\sim 50)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验室环境温度 $(15\sim 35)\text{ }^{\circ}\text{C}$, 相对湿度 $\leq 85\%$, 大气压 $(80\sim 106)\text{ kPa}$, 供电电压 $(220\pm 22)\text{ V}$, 供电频率 $(50\pm 1)\text{ Hz}$ 。

6.2 技术要求:

6.2.1 系统的采样及传输装置的材质应选用耐高温、防腐蚀、不吸附、不与待测物质发生反应的材料, 且不影响待测污染物的正常测量。

6.2.2 气体污染物采样装置总管内气流应保持层流状态, 气体滞留时间应小于 20 s , 压力与大气压接近, 支管至分析仪部分应经气密性检查, 避免漏气。颗粒物污染物采样系统应做整体气密性检查, 避免漏气。

6.2.3 采样总管外应加装保温套或加热器, 加热温度一般控制在 $(30\sim 50)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.2.4 使用 β 射线原理的监测仪连续监测 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 时, 使用的 β 射线源应符合放射性安全标准。

6.3 测量标准及其他设备

6.3.1 实验室状态下气体污染物连续监测系统校准用主要设备

校准项目	标准器 / 标准气	特性要求
24h 量程漂移 浓度示值误差 浓度重复性	氮 (空气) 中二氧化硫有证气体标准物质	$U_{rel} \leq 2\%, k = 2$
	氮 (空气) 中二氧化氮有证气体标准物质	$U_{rel} \leq 2\%, k = 2$
	氮 (空气) 中一氧化碳有证气体标准物质	$U_{rel} \leq 2\%, k = 2$
	氮 (空气) 中一氧化氮有证气体标准物质	$U_{rel} \leq 2\%, k = 2$
	传递级标准多气体动态校准仪	$U_{rel} \leq 3\%, k = 2$
	传递级标准臭氧发生装置	$U_{rel} \leq 4\%, k = 2$

6.3.2 实验室状态下颗粒污染物连续监测系统校准用主要设备

校准项目	标准器 / 标准气	特性要求
温度	温度计: (0~100) °C, 分度值: 0.1 °C	MPE: ± 0.2 °C
湿度	标准湿度计: (10~95) %RH	$U \leq 2.0\%RH, k = 2$
大气压	气压计: (80~106) kPa	MPE: ± 0.25 kPa
流量示值误差及重复性	大量程气体流量计: (0~30) L/min	准确度级别 ≤ 1.5 级

6.3.3 工况状态下颗粒物污染物连续监测系统整体性能校准用主要设备

仪器名称 (标准级)	测量范围	分度值	特性要求
采样器	(0~30) L/min	0.01L/min	示值误差: 2%, $U_{rel} \leq 1.5\%$
电子天平 (带去静电装置)	210g	0.01mg	特种准确度级

7 校准项目和校准方法

7.1 实验室状态下被校准气体污染物连续监测系统主要计量特性

7.1.1 24h 量程漂移

被校准分析仪运行稳定后, 后通入 80%量程标准气体, 记录分析仪稳定后的读数 F_0 。此后, 24h 内每隔 6h, 通入 80%量程标准气体, 记录分析仪稳定后的读数 F_i 。按公式 (1) 计算被校准分析仪的 24h 量程漂移 F 。

$$F = \text{Max} (|F_i - F_0|) \quad (1)$$

式中:

F ——被校准分析仪的 24h 80%量程漂移, mol/mol;

F_0 ——被校准分析仪初次测量的 80%量程标准气体测量值, mol/mol;

F_i ——被校准分析仪第 i 次的 80%量程标准气体测量值, mol/mol。

7.1.2 浓度示值误差

待仪器运行稳定后, 分别通入由标气和传递标准动态校准仪 (校准臭氧时, 采用

传递标准臭氧分析仪配气) 稳定配气的 20%、40%、80%量程的标准气体, 记录分析仪稳定后读值 A_{ci} , 每个点重复测量 3 次, c 为测量的不同浓度序号 ($c=1\sim 3$), i 为同一浓度值测量次数 ($i=1\sim 3$), 按公式 (2) 计算各浓度值得示值误差 L_c 。

开放光程按等效浓度同理计算。

$$L_c = \frac{(\overline{A_{ci}} - S_c)}{R} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

L_c ——被校准分析仪测量不同浓度气体时的仪器示值误差, %;

$\overline{A_{ci}}$ ——被校准分析仪测量不同浓度气体时, 3 次测量浓度平均值, $\overline{A_{ci}} = \sum_{i=1}^3 A_{ci} / 3$, mol/mol;

S_c ——标准气体浓度标准值, mol/mol;

R ——被校准分析仪满量程值, mol/mol。

7.1.3 浓度示值重复性

被校准仪器运行稳定后, 分别通入 40%量程标准气体, 待读数稳定后记录为 $C_{40\%i}$, 重复上述测试操作至少 7 次以上, 按公式 (3) 计算被校准仪器 40%量程 $R_{40\%}$ 。

$$R_{40\%} = \frac{1}{C_{40\%i}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{40\%i} - \overline{C_{40\%i}})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

$R_{40\%}$ ——被校准分析仪 40%量程示值重复性, %;

n ——测量次数, $n \geq 7$;

$C_{40\%i}$ ——被校准分析仪测量 40%量程标气时, 第 i 次测量值, mol/mol;

$\overline{C_{40\%i}}$ ——被校准分析仪测量 40%量程标气时, n 次的浓度平均值, $\overline{C_{40\%i}} = \sum_{i=1}^n C_{40\%i} / n$, mol/mol。

7.2 实验室状态下被校准颗粒物污染物连续监测系统主要计量特性

7.2.1 大气温度, 湿度, 大气压示值误差

将标准温度计, 标准湿度计, 标准气压计置于被校准仪器传感器旁同一高度处, 分别读取并记录标准器上的标准值 T_S 、 H_S 、 P_S 以及被校准分析仪的示值 T_m 、 H_m 、 P_m , 按公式 (4) 计算被校准仪器温度示值误差 Δ_T , 公式 (5) 计算湿度示值误差 Δ_H , 公式 (6) 计算大气压示值误差 Δ_P 。

$$\Delta_T = T_m - T_S \quad (4)$$

式中:

Δ_T ——被校准仪器的温度示值误差, °C;

T_m ——被校仪器温度示值, °C;

T_s ——标准温度计示值, °C。

$$\Delta_H = H_m - H_s \quad (5)$$

式中:

Δ_H ——被校准仪器的湿度示值误差, %RH;

H_m ——被校仪器湿度示值, %RH;

H_s ——标准湿度计示值, %RH。

$$\Delta_p = P_m - P_s \quad (6)$$

式中:

Δ_p ——被校准仪器的压力示值误差, kPa;

P_m ——被校仪器压力示值, kPa;

P_s ——标准大气压力计示值, kPa。

7.2.2 总流量示值误差及流量重复性

将大量程的气体流量校准仪与被校仪器采样口气密相连, 开启仪器, 设置总流量 16.67L/min, 并进行采样, 分别读取气体流量校准仪和被校仪器的流量示值, 连续读 3 次, 3 次读数均值为一次测量值 $\overline{Q_{Si}}$ 和 $\overline{Q_{Mi}}$, 按公式 (7) 计算每次测量时流量示值误差 Δ_{Qi} , 按此方法重复测量 6 次, 按公式 (8) 计算流量重复性 R_Q 。

$$\Delta_{Qi} = \frac{\overline{Q_{Mi}} - \overline{Q_{Si}}}{\overline{Q_{Si}}} \times 100\% \quad (7)$$

$$R_Q = \frac{1}{\overline{Q_M}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\overline{Q_{Mi}} - \overline{Q_M})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

Δ_{Qi} ——被校准仪器第 i 次测量时的流量示值误差, %;

$\overline{Q_{Mi}}$ ——被校准仪器第 i 次测量时三次读值的均值, L/min;

$\overline{Q_{Si}}$ ——气体流量校准仪第 i 次测量时三次读值的均值, L/min;

$\overline{Q_M}$ ——被校准仪器多次测量的均值, $\overline{Q_M} = \sum_{i=1}^n \overline{Q_{Mi}} / n$;

$\overline{Q_S}$ ——气体流量校准仪多次测量的均值, $\overline{Q_S} = \sum_{i=1}^n \overline{Q_{Si}} / n$;

R_Q ——被校准仪器的流量重复性;

n ——测量次数；

Δ_Q 相对误差的最大值为被校准仪器的流量示值误差 Δ_Q 。

若被校准仪器为基于“振荡天平”原理的颗粒物分析仪，则必须在保证该仪器主流量的示值误差及流量重复性能满足“表3”的计量特性要求前提下，再进行总流量的校准。

7.3 工况下被校准颗粒物污染物连续监测系统的主要计量特性

7.3.1 参比值定值方法

7.3.1.1 滤膜的初称量

将滤膜置于洁净的滤膜盒中，平衡 24h 后进行称量，记录称量时前后 1h 的滤膜平均质量 $W_i (i=1, 2, 3)$ 。

7.3.1.2 参比采样器的设置

以待测仪器为中心，同时将 3 台参比采样器置于离待测仪器相距 1m 左右的正三角平面的顶点上，采样入口位于同一水平高度，切割器流路垂直于地面，流速均设置为 16.67 L/min，设置采样时间为 24h。

7.3.1.3 参比值的确定

采样结束后，记录采样体积 V_i 等信息。将滤膜置于恒温恒湿箱内平衡 24h，用分析天平进行称量，平衡 1h 后再次称量，两次称量之差应小于 0.04mg，以两次称量结果的平均值 M_i 为采样后滤膜称量值。按照公式(9)(10)计算参考值 ρ 。

$$\rho_i = \frac{M_i - W_i}{V_i} \times 1000 \quad (9)$$

$$\rho = \sum_{i=1}^3 \rho_i / 3 \quad (10)$$

式中：

ρ_i ——第 i 点手工比对颗粒物日均浓度值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

M_i ——第 i 点采样后滤膜的质量，mg；

W_i ——第 i 点采样前滤膜的质量，mg；

V_i ——第 i 点，标准状态下的采样体积， m^3 ；

ρ ——参比浓度值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

7.3.2 颗粒物污染物连续监测系统示值误差

当 ρ 满足比对要求时，记录被校准系统对应的日均值 \bar{d}_i 。当 $\rho \leq 35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，按公式(11) 计算日均值示值误差 Δ ；当 $\rho > 35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，按公式(12) 计算日均值示值误差 Δ 。

$$\Delta = \bar{d}_i - \rho \quad (11)$$

$$\Delta = \frac{\bar{d}_i - \rho}{\rho} \times 100\% \quad (12)$$

式中：

Δ ——某颗粒物污染物分析仪日均值示值误差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

\bar{d}_i ——被校准系统监测某类颗粒物污染物待测因子的日均浓度值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反应，校准证书或报告至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点；
- d) 证书的唯一性标识（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性有关时，应说明被校对象的可接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时，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或等效标识；
- 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，建议仪器的复校时间间隔一般为1年。在相邻两次校准期间，如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后应对仪器重新校准。

附录 A1

实验室条件下气体污染物连续监测系统校准记录 (格式)

送校单位: _____;

仪器名称: _____ 型号: _____ 出厂编号: _____ 制造厂: _____ 量程: _____;

仪器名称: _____ 型号: _____ 出厂编号: _____ 制造厂: _____ 量程: _____;

仪器名称: _____ 型号: _____ 出厂编号: _____ 制造厂: _____ 量程: _____;

仪器名称: _____ 型号: _____ 出厂编号: _____ 制造厂: _____ 量程: _____;

校准用标准仪和装置: _____;

校准人员: _____; 核验人员: _____;

温度: _____℃; 湿度: _____%RH; 大气压: _____kPa; 校准日期: _____年__月__日;

校准前准备: _____;

1. 24h 量程漂移 F									
	F_0	F_1	F_2	F_3	F_4	F			
SO ₂									
NO ₂									
CO									
O ₃									
2. 浓度示值误差									
	标气浓度	1	2	3	平均值	示值误差			
SO ₂									
NO ₂									
CO									
O ₃									
3. 浓度示值重复性									
	1	2	3	4	5	6	7	$R_{40\%}$	$U_{rel}, (k=2)$
SO ₂									
NO ₂									
CO									
O ₃									

附录 A2

实验室条件下颗粒物污染物连续监测系统校准记录 (格式)

送校单位: _____;

仪器名称: _____ 型号: _____ 出厂编号: _____ 制造厂: _____ 量程: _____;

仪器名称: _____ 型号: _____ 出厂编号: _____ 制造厂: _____ 量程: _____;

校准用标准仪和装置: _____;

校准人员: _____; 核验人员: _____;

温度: _____℃; 湿度: _____%RH; 大气压: _____kPa; 校准日期: _____年____月____日;

大气湿度、湿度、大气压示值误差							
大气温度 示值误差	T_s	T_m			Δ_T		
大气湿度 示值误差	H_s	H_m			Δ_H		
大气压力 示值误差	P_s	P_m			Δ_P		
总流量示值误差及流量重复性							
		1	2	3	4	5	6
被校准 仪器读数	$\overline{Q_M}$						
	$\overline{Q_M}$						
气体流量 校准仪读数	$\overline{Q_{Si}}$						
	$\overline{Q_S}$						
Δ_Q :				R_Q :			
设置震荡天平主流量 () L/min							
		1	2	3	4	5	6
被校准 仪器读数	3次读数均值						
	平均值						
标准器 读数	3次读数均值						
	平均值						
示值误差:				重复性:			

附录 A3

工况状态下颗粒物污染物连续监测系统校准记录 (格式)

送校单位：_____；点位：_____；
 仪器名称：_____ 型号：_____ 出厂编号：_____ 制造厂：_____ 量程：_____；
 仪器名称：_____ 型号：_____ 出厂编号：_____ 制造厂：_____ 量程：_____；
 校准用标准仪和装置：_____；
 温度：_____℃； 湿度：_____ %RH； 大气压：_____ kPa；
 校准日期：_____年_____月_____日至_____年_____月_____日

一、校准前准备：_____

二、参考值定值：

颗粒物 参数	点位 编号	滤膜 编号	采样前			采样后			ρ_i	ρ
			平衡温度：℃			平衡温度：℃				
			相对湿度：%			相对湿度：%				
第一次	第二次	平均值	第一次	第二次	平均值					
PM _{2.5}	1#									
	2#									
	3#									
PM ₁₀	1#									
	2#									
	3#									

三、颗粒物浓度示值误差

颗粒物 参数	校准时间	日均值		示值误差	相对示值误差	相对不确定度 ($k=2$)
		手工采样测量值	待测在线监测仪器			
PM _{2.5}						
PM ₁₀						

附录 B

空气质量自动监测系统校准证书内页 (格式)

实验室状态下气体污染物连续监测仪计量特性校准结果												
校准项目	NO ₂			SO ₂			O ₃			CO		
24h 量程漂移 F												
浓度示值误差												
浓度重复性												
相对不确定度 ($k=2$)												
实验室状态下颗粒物污染物连续监测仪计量特性校准结果												
校准项目	PM ₁₀						PM _{2.5}					
温 度												
大 气 压												
湿 度												
总流量示值误差												
总流量重复性												
主流量示值误差 (震荡天平)												
主流量重复性 (震荡天平)												
备 注	PM ₁₀ : <input type="checkbox"/> 震荡天平 <input type="checkbox"/> β 射线						PM _{2.5} : <input type="checkbox"/> 震荡天平 <input type="checkbox"/> β 射线					
工况状态下颗粒污染物连续监测系统计量特性校准结果												
校准项目	PM ₁₀						PM _{2.5}					
校准日期												
参 考 值												
示值误差												
重 复 性												
相对不确定度 ($k=2$)												

附录C1

实验室状态下被校准在线气体污染物分析仪示值误差不确定度评定

C1.1 概述

以美国热电公司在线 NO_x 分析仪 (TE42I)、在线 SO₂ 分析仪 (TE43I)、在线 CO 分析仪 (TE48I)、在线 O₃ 分析仪 (TE49I) 为例, 在实验室状态下, 采用直接测量法进行测量。以被校准分析仪的测量平均值与标准气体浓度标准值之差为示值误差, 并依据 JJF1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》进行示值误差不确定度的评定。

C1.2 测量模型

本规范采用满量程示值误差来表征被校准的气体污染物分析仪示值误差:

$$L_c = \frac{(\overline{A_{ci}} - S_c)}{R} \times 100\% \quad (\text{C1-1})$$

式中:

L_c ——被校准分析仪测量不同浓度气体时的仪器示值误差, %;

$\overline{A_{ci}}$ ——被校准分析仪测量不同浓度气体时, 3 次测量浓度平均值, $\overline{A_{ci}} = \sum_{i=1}^3 A_{ci}/3$,

mol/mol;

S_c ——标准气体浓度标准值, mol/mol;

R ——被校准分析仪满量程值, mol/mol。

由上述测量模型可推导出示值误差相对标准不确定度计算公式为:

$$u_{\text{crel}}^2(L_c) = u_{\text{Arel}}^2(\overline{A_{ci}}) + u_{\text{Brel}}^2(S_c) \quad (\text{C1-2})$$

式中:

$u_{\text{crel}}(L_c)$ ——仪器示值误差相对不确定度, %;

$u_{\text{Arel}}(\overline{A_{ci}})$ ——仪器示值变动性 (随机误差) 相对标准不确定度, %;

$u_{\text{Brel}}(S_c)$ ——稀释后的标准气体相对标准不确定度, %。

C1.3 不确定度评定

C1.3.1 不确定度来源分析

(1) 被校准系统测量重复性引入的不确定度——环境条件, 被检仪器自身变动性带来的不确定度;

(2) 稀释后标准气体定值的不确定度——上一级标准器带来的不确定度。

C1.3.2 不确定度分量评定

C1.3.2.1 被校系统测量重复性引入的相对标准不确定度 u_{Arel}

选择一套气体污染物分析仪，通入稀释后的气体标准物质（以 40% 量程的标准气体为例），在同一条件下重复测量 6 次，用平均值的相对标准偏差除以 $\sqrt{3}$ 表示仪器变动性标准不确定度。表 C1-1 为一组热电仪重复性测量结果。

表 C1-1 仪器重复性测量结果

仪器名称		原理	制造厂	型号	量程范围				出厂编号	
在线 NO _x 分析仪		化学发光法	美国 热电 公司	TE42I	(0~500)×10 ⁻⁹ mol/mol				CM14450055	
在线 SO ₂ 分析仪		脉冲荧光法		TE43I	(0~500)×10 ⁻⁹ mol/mol				CM14440017	
在线 CO 分析仪		气体滤光法		TE48I	(0~10)×10 ⁻⁶ mol/mol				CM14440030	
在线 O ₃ 分析仪		紫外光度法		TE49I	(0~500)×10 ⁻⁹ mol/mol				CM14450013	
标准 气体	浓度值 μmol/mol	示值 μmol/mol							s_r %	u_{Arel} %
		x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	\bar{x}		
NO ₂	0.202	0.201	0.208	0.204	0.209	0.207	0.203	0.205	1.53	0.88
SO ₂	0.200	0.198	0.195	0.193	0.194	0.191	0.193	0.194	1.22	0.70
O ₃	0.200	0.205	0.205	0.207	0.206	0.206	0.208	0.206	0.57	0.33
CO	4.02	4.00	4.02	4.04	4.04	4.02	4.03	4.02	0.38	0.22

C1.3.2.2 上一级标准器（标准气体）引入的相对标准不确定度 u_{Brel}

鉴于不同浓度的标准气体是由标准高浓度母气（不确定度较小）及标准动态稀释装置（除臭氧外）共同稀释配置，故气体标准物质引入的不确定度由气体标准物质及标准动态稀释装置两部分合成。

根据校准规范的要求，气体标准物质相对扩展不确定度不得大于 2.0% ($k=2$)，故除臭氧外气体标准物质的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel 标}} = 1.0\%$ 。

动态稀释装置的最大不确定度为 3%，服从均匀分布，则 $u_{\text{rel 配}} = 3\% / \sqrt{3} = 1.73\%$ 。

臭氧标准气体直接由传递级标准臭氧校准装置产生，调整不同的输出功率，产生不同浓度的臭氧标气，根据规范要求，传递级标准臭氧发生装置的相对扩展不确定度不得大于 4.0% ($k=2$)，故传递级标准臭氧发生装置的相对标准不确定度为 $u_{\text{rel 标}} = 2.0\%$ 。

表 C1-2 上一级标准器引入的相对标准不确定度

标准气体	$u_{\text{rel 标}}(\%)$	$u_{\text{rel 配}}(\%)$	$u_{\text{Brel}}(\%)$
NO ₂	1.0	1.73	2.0
SO ₂			
CO			
O ₃	/	2.0	2.0

C1.3.3 不确定度合成

由于 u_{Arel} 和 u_{Brel} 互不相关，故相对标准不确定度按公式 (C1-3) 可计算得：

表 C1-3 不确定度评定及合成结果

标准气体	浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	u_{Arel} %	u_{Brel} %	$U_{rel}/\%$ ($k=2$)
NO ₂	0.202	0.88	2.0	5
SO ₂	0.200	0.70		5
O ₃	0.200	0.33		5
CO	4.02	0.22		5

C1.3.4 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度 $U_{rel} = k u_{rel}$ 如下：

标准气体	浓度值 ($\mu\text{mol/mol}$)	$U_{rel}/\%$ ($k=2$)
NO ₂	0.202	5
SO ₂	0.200	5
O ₃	0.200	5
CO	4.02	5

C1.3.5 校准结果及其表示

标准气体	浓度值 ($\mu\text{mol/mol}$)
NO ₂	$0.202 \times (1 \pm 5\%)$, $k=2$
SO ₂	$0.200 \times (1 \pm 5\%)$, $k=2$
O ₃	$0.200 \times (1 \pm 5\%)$, $k=2$
CO	$4.02 \times (1 \pm 5\%)$, $k=2$

附录 C2

工况下被校准在线颗粒物污染物 (PM_{2.5}) 分析仪示值误差不确定度评定

C2.1 概述

以手工采样方法测量颗粒物污染物的日均值为参比值 ρ 。当 $\rho \leq 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，按公式 (3-3)，以待校准的在线颗粒物分析仪日均值与参比值的绝对误差为仪器的示值误差；当 $\rho > 35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，按公式 (3-4)，以待校准的在线颗粒物分析仪日均值与参比值的相对误差为仪器的示值误差。

C2.2 测量模型

$$\Delta = \bar{d}_i - \rho \quad (\text{C2-1})$$

$$\Delta = \frac{\bar{d}_i - \rho}{\rho} \times 100\% \quad (\text{C2-2})$$

式中： Δ ——某颗粒物污染物分析仪日均值示值误差， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

\bar{d}_i ——被校准系统监测某类颗粒物污染物待测因子的日均值浓度值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

ρ ——参比浓度值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

由测量可推导出示值误差相对标准不确定度计算公式为：

$$u_{\text{crel}}^2(\Delta) = u_{\text{Arel}}^2(\bar{d}_i) + u_{\text{Brel}}^2(\rho) \quad (\text{C2-3})$$

式中：

$u_{\text{crel}}(\Delta)$ ——仪器示值误差相对不确定度，%；

$u_{\text{Arel}}(\bar{d}_i)$ ——仪器示值变动性相对标准不确定度，%；

$u_{\text{Brel}}(\rho)$ ——参比值相对标准不确定度，%。

C2.3 不确定度评定

C2.3.1 不确定度来源分析

(1) 被校准在线监测仪颗粒物浓度的不确定度——环境条件，被检仪器自身变动性带来的不确定度；

(2) 标准级的分析仪不确定度——上一级标准器带来的不确定度。

C2.3.2 不确定度分量评定

C2.3.2.1 被校准在线监测仪颗粒物浓度的不确定度

根据试验，对同一台在线仪器进行了 3 次测试，得到相对误差分别为 -16.22%，-15.19%，-17.04%，平均值为 -16.15%。

用极差法得到：

$$u(\bar{d}_i) = \frac{-15.19\% + 17.04\%}{1.69} = 1.1\%$$

$$u_{Arel}(\bar{d}_i) = \frac{1.1\%}{16.15\%} \times 100\% = 6.8\%$$

C2.3.2.2 上一级标准器带来的不确定度

PM_{2.5}手工采样的原理是采样器以恒定流量抽取环境空气，使环境空气中的PM_{2.5}被截留在已知质量的滤膜上，根据采样前后的质量变化和累积采样体积，根据公式（C2-4）计算出PM_{2.5}浓度。

$$\rho_i = \frac{(M_i - W_i)}{V_i} \times 1000 = \frac{1000 \times 101.325 \times (M_i - W_i) T}{273 \times Q P t} \quad (\text{C2-4})$$

式中：

Q ——测量状态下流量，m³/min；

P ——环境大气压力，kPa；

T ——环境温度，K；

t ——采样时间，min。

(1) Q 测量的不确定度

Q 测量的不确定度由流量标准测量仪的最大允许误差决定，按照要求，其最大允许误差为±1.0%，依据经验假设其为均匀分布，测量结果中由于流量标准测量仪引入的相对不确定度为 $u_{Qrel} = \frac{1.0\%}{\sqrt{3}} = 0.6\%$ 。

(2) P 测量的不确定度

P 测量的不确定度由大气压力表的允许误差决定，按照要求，其最大允许误差为±0.2hPa，依据经验假设其为均匀分布，则测量结果中由于大气压力表引入的相对不确定度为 $u_{Prel} = \frac{0.2}{101.325 \times \sqrt{3}} = 0.01\%$ 。

(3) T 测量的不确定度

T 测量的不确定度由测温仪的最大允许误差决定，按照要求，其最大允许误差为±0.2K，依据经验假设其为均匀分布，则测量结果中由于测温仪引入的相对不确定度为 $u_{Trel} = \frac{0.2}{273 \times \sqrt{3}} = 0.04\%$ 。

(4) t 测量的不确定度

t 测量的不确定度由电子秒表的最大允许误差决定，按照要求，其最大允许误差为0.5s，依据经验假设其为均匀分布，则测量结果中由于流量标准测量仪引入的相对不确

定度为 $u_{rel} = \frac{0.5}{1200 \times \sqrt{3}} = 0.001\%$ 。

(5) M 、 W 测量的不确定度评定

已知 M 为空白滤膜的重量 (g), W 为采样后滤膜的重量 (g)。称量平衡 1h 前后空白滤膜及采用后滤膜的重量, 每次测量 10 次。其数据如下:

表 C2-1 空白滤膜及采样后滤膜重量的测定结果

次 数	温度:20.7℃ 湿度:29.8%RH	温度:20.5℃ 湿度:33.5%RH	温度:19.5℃ 湿度:40.4%RH	温度:19.5℃ 湿度:40.4%RH
	采样前第一次(g)	采样前第二次(g)	采样后第一次(g)	采样后第二次(g)
1	0.140538	0.140548	0.142008	0.141968
2	0.140538	0.140528	0.141988	0.141978
3	0.140538	0.140538	0.141998	0.141978
4	0.140538	0.140548	0.141988	0.141978
5	0.140528	0.140538	0.141968	0.141978
6	0.140538	0.140548	0.141968	0.141978
7	0.140528	0.140548	0.141968	0.141988
8	0.140528	0.140548	0.141968	0.141978
9	0.140528	0.140548	0.141968	0.141988
10	0.140538	0.140548	0.141988	0.141978
平均值	0.1405268	0.1405368	0.1419738	0.1419718

对于采样前测量可以采用测量过程合并标准偏差的评定, 其测量过程采用核查标准和控制图的方法使测量过程处于统计控制状态, 采样前测量的次数为 10, 共核查 2 次。

根据贝塞尔公式得到采样前第一次 $S(M_1):0.0000052g$, 采样前第二次 $S(M_2):0.0000070g$, 因为两次核查的自由度相等, 则合并样本标准偏差按公式计算得到

$$s(M) = \sqrt{\frac{S(M_1)^2 + S(M_2)^2}{2}} = 0.0000062g$$

同理可得:

$$s(W) = \sqrt{\frac{S(W_1)^2 + S(W_2)^2}{2}} = 0.0000113g$$

本次对空白滤膜及采样后滤膜的重量的测量是采用百万分之一天平, 其最大允许误差为 $0.000005g$, 依据经验假设其为均匀分布, 则测量结果中由于天平引入的不确定度为 $u = \frac{0.000005g}{\sqrt{3}} = 0.00000289g$ 。

对于 M 来说, 对 u 与 $s(M)$ 引起的不确定度进行合成: $u_M = \sqrt{u^2 + s(M)^2} = 0.0000068g$

对于 W 来说, 对 u 与 $S(W)$ 引起的不确定度进行合成: $u_W = \sqrt{u^2 + s(W)^2} = 0.0000117g$

$$u_{(W-M)} = \sqrt{u_M^2 + u_W^2 + 2u(u_M, u_W)} = \sqrt{(0.0000068)^2 + (0.0000117)^2 + 2 \times (0.00000289)^2} = 0.000014$$

$$u_{(W-M)rel} = \frac{u(W-M)}{W-M} = 0.001\%$$

$$\begin{aligned} u_{Brel}(\rho) &= \sqrt{u_{(W-M)rel}^2 + u_{Trel}^2 + u_{Qrel}^2 + u_{Pre}^2 + u_{trel}^2} \\ &= \sqrt{(0.001)^2 + (0.04\%)^2 + (0.6\%)^2 + (0.01\%)^2 + (0.001)^2} \\ &= 0.61\% \end{aligned}$$

C2.3.3 不确定度合成

$$u_{Crel}(\Delta) = \sqrt{u_{Arel}^2(\bar{d}_i) + u_{Brel}^2(\rho)} = 6.9\%$$

C2.4 扩展不确定度

取 $k=2$, 则 $U_{rel} = k u_{crel} = 6.9\% \times 2 = 14\%$

C2.5 校准结果及其表示

工况下在线颗粒物污染物 ($PM_{2.5}$) 分析仪校准结果为: $-16.15\% \times (1 \pm 14\%)$,
 $k = 2$