

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1907—2021

环境空气在线监测气体分析仪校准规范

Calibration Specification for Ambient Air online Monitoring Instruments

2021-07-28 发布

2022-01-28 实施

国家市场监督管理总局 发布

环境空气在线监测气体
分析仪校准规范

Calibration Specification for Ambient Air
online Monitoring Instruments

JJF 1907—2021

归口单位：全国环境化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

参加起草单位：北京市环境保护监测中心

上海市环境保护产品质量监督检验总站

青岛众瑞智能仪器有限公司

中国广州分析测试中心

北京知天地环境科技有限公司

北京康尔兴科技发展有限公司

本规范委托全国环境化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

周泽义（中国计量科学研究院）

参加起草人：

景 宽（北京市环境保护监测中心）

丁臻敏（上海市环境保护产品质量监督检验总站）

何春雷（青岛众瑞智能仪器有限公司）

罗 军（中国广州分析测试中心）

马 超（北京知天地环境科技有限公司）

孙京华（北京康尔兴科技发展有限公司）



目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(2)
4.1 环境条件	(2)
4.2 测量标准及配套设备	(2)
5 校准项目和校准方法	(2)
5.1 仪器线性	(2)
5.2 示值误差	(3)
5.3 重复性	(3)
5.4 响应时间	(4)
6 校准结果表达	(4)
7 复校时间间隔	(4)
附录 A 校准原始记录	(5)
附录 B 校准证书（内页）格式	(8)
附录 C 动态配气在线校准装置工作原理及数据处理	(9)
附录 D 环境空气在线监测气体分析仪示值误差不确定度评定示例	(13)

引 言

JJF 1071《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制定工作的基础性系列规范。本规范的仪器线性参数技术指标参考了 HJ 818《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 193《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》；工况测量范围参考了 HJ 654《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》等标准。

本规范为首次发布。



环境空气在线监测气体分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量环境空气中二氧化氮、二氧化硫、臭氧、一氧化碳在线监测气体分析仪的校准。

本规范中 SO₂、NO₂、O₃ 分析仪工况测量范围：(0~0.5) μmol/mol；CO 分析仪工况测量范围：(0~10) μmol/mol。

2 概述

环境空气在线监测气体分析仪（以下简称仪器）检测原理主要有化学发光法、紫外荧光法、紫外吸收法、非分散红外吸收法以及气体滤波相关红外吸收法等光谱分析方法。采样方式为吸入式。仪器主要由采样单元、检测单元、信号处理单元、显示单元等组成，环境空气由采样单元采样后进入检测单元，样品中被测组分通过光学传感模块经信号处理单元转化为电信号，再通过电子电路转化为数字信号，由显示单元输出 SO₂、NO₂、O₃、CO 浓度。仪器结构示意图见图 1。



图 1 结构示意图

3 计量特性

计量性能见表 1。

表 1 计量性能

校准项目	计量性能			
	二氧化氮气体分析仪	二氧化硫气体分析仪	臭氧气体分析仪	一氧化碳气体分析仪
仪器线性	相关系数 (r): >0.995 $0.90 \leq \text{斜率} (a) \leq 1.10$ 截距 (b) 在测量量程的 $\pm 1\%$ 范围内			
示值误差	$\pm 10\%$			
重复性	2%	2%	2%	2%
响应时间	180 s	120 s	180 s	120 s

注：以上各项指标不用于合格性判定，仅作参考。

4 校准条件

4.1 环境条件

环境温度：(15~35) °C；

相对湿度：≤85%；

大气压：(80~106) kPa；

供电电压：AC (220±22) V，(50±1) Hz。

4.2 测量标准及配套设备

4.2.1 动态配气在线校准装置

能够稳定发生浓度约为仪器工况测量量程 10%、30%、50%和 80%的标准气体。

氮（或空气）中二氧化硫、氮（或空气）中二氧化氮、氮（或空气）中一氧化碳标准气体可通过渗透管或高浓度钢瓶标准气体添加稀释得到。空气中臭氧标准气体由臭氧标准发生装置得到。

稀释后的 SO₂、NO₂、O₃、CO 标准气体相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ 。

动态配气在线校准装置发生的 SO₂、NO₂、CO 标准气体需溯源至国家一级标准物质；O₃ 标准气体需溯源至国家臭氧计量标准。

4.2.2 电子秒表

最大允许误差：±0.10 s/h。

4.2.3 温度计

测量范围：(0~50) °C；

最大允许误差：±0.2 °C。

4.2.4 气压计

最大允许误差：±2.5 hPa

4.2.5 流量计

测量范围：(0~5) L/min；

准确度级别不低于 1.0 级。

5 校准项目和校准方法

5.1 仪器线性

将动态配气在线校准装置按图 2 联入监测系统。仪器通电预热，保持正常工作状态。

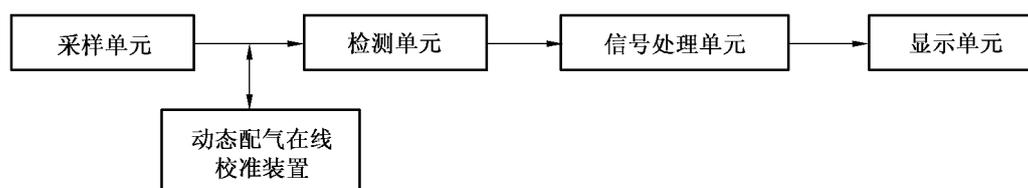


图 2 环境空气在线监测气体分析仪校准流程图

按照 C.2.2 的方法添加稀释得到浓度约为测量量程 10%、30%、50%和 80%的标

准气体。以稀释后的标准气体浓度 $X_{i-\text{NO}_2}$ 、 $X_{i-\text{SO}_2}$ 、 $X_{i-\text{O}_3}$ 、 $X_{i-\text{CO}}$ ($\mu\text{mol/mol}$) 对仪器示值 $Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ ($\mu\text{mol/mol}$) ($i=1, 2, 3, 4$) 按最小二乘法进行线性拟合, 得到仪器的线性方程: $Y_{\text{NO}_2} = aX_{\text{NO}_2} + b$ 、 $Y_{\text{SO}_2} = aX_{\text{SO}_2} + b$ 、 $Y_{\text{O}_3} = aX_{\text{O}_3} + b$ 、 $Y_{\text{CO}} = aX_{\text{CO}} + b$, a 为斜率, b 为截距。最小二乘法线性拟合计算公式见表 2。

表 2 $Y=aX+b$ 的 (线性) 最小二乘法拟合计算公式

$\bar{X} = (\sum X) / N$	$r = a s_X / s_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / N$	$s_X = [\sum (X - \bar{X})^2 / (N - 1)]^{1/2}$
$a = [\sum XY - (\sum X \sum Y) / N] / [\sum X^2 - (\sum X)^2 / N]$	$s_Y = [\sum (Y - \bar{Y})^2 / (N - 1)]^{1/2}$
$b = \bar{Y} - a \bar{X}$	—
注: \bar{X} 为 X 变量的平均值; \bar{Y} 为 Y 变量的平均值; N 为测量次数; s_X 为 X 变量的标准偏差; s_Y 为 Y 变量的标准偏差; a 为斜率; b 为截距; r 为相关系数。	

5.2 示值误差

将标准气体浓度 $X_{i-\text{NO}_2}$ 、 $X_{i-\text{SO}_2}$ 、 $X_{i-\text{O}_3}$ 、 $X_{i-\text{CO}}$ 和对应的仪器示值 $Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ ($i=1, 2, 3, 4$), 按公式 (1) ~ 公式 (4) 分别计算仪器的示值误差 ΔC_i 。

$$\Delta C_{i-\text{NO}_2} = \frac{Y_{i-\text{NO}_2} - X_{i-\text{NO}_2}}{X_{i-\text{NO}_2}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta C_{i-\text{SO}_2} = \frac{Y_{i-\text{SO}_2} - X_{i-\text{SO}_2}}{X_{i-\text{SO}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\Delta C_{i-\text{O}_3} = \frac{Y_{i-\text{O}_3} - X_{i-\text{O}_3}}{X_{i-\text{O}_3}} \times 100\% \quad (3)$$

$$\Delta C_{i-\text{CO}} = \frac{Y_{i-\text{CO}} - X_{i-\text{CO}}}{X_{i-\text{CO}}} \times 100\% \quad (4)$$

5.3 重复性

通入浓度约为测量量程 50% 的标准气体, 待读数稳定后, 记录仪器示值 y_i , 然后通入背景气体, 使之回落后, 再通入上述浓度的标准气体。重复测量 6 次。按公式 (5) 计算单个测得值的相对标准偏差作为仪器的重复性。

$$s_r = \frac{1}{y} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n - 1}} \times 100\% \quad (5)$$

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, $\mu\text{mol/mol}$;

y_i ——第 i 次测量的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

n ——测量次数。

5.4 响应时间

通入浓度约为测量量程 50% 的标准气体，读取稳定示值后，通入背景气体，使之回落。再通入上述浓度的标准气体，同时用秒表记录从通入标准气体瞬时起到仪器指示第 1 次稳定示值的 90% 时所需的时间。重复上述步骤 3 次，取 3 次测得值的算术平均值作为仪器的响应时间。

6 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。

7 复校时间间隔

仪器复校时间间隔由使用者根据仪器的使用情况、仪器本身性能等因素所决定，推荐复校时间间隔不超过 1 年。在相邻两次校准期间，如对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后，可考虑对仪器重新校准。

附录 A

校准原始记录

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			
仪器名称				测量范围			
制造厂				出厂编号			
环境条件	温度： ℃	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. 仪器线性：

(1) 标准添加量和仪器响应值：

序号	标准添加量 R_i $\mu\text{g}/\text{min}$				仪器响应值 Y_i $\mu\text{mol}/\text{mol}$			
	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO
0								
1								
2								
3								
4								
5								

(2) 标准气体浓度值

序号	标准气体浓度值 X_i $\mu\text{mol/mol}$			
	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO
0				
1				
2				
3				
4				
5				

(3) 最小二乘法拟合结果

参数	线性方程	相关系数 r	斜率 a	截距 b
NO ₂				
SO ₂				
O ₃				
CO				

2. 示值误差

标准气体浓度值 $\mu\text{mol/mol}$				仪器示值 $\mu\text{mol/mol}$				示值误差				扩展不确定度 $k=2$			
NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO

3. 重复性:

标准气体浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	示值 $\mu\text{mol/mol}$						平均值 \bar{y} $\mu\text{mol/mol}$	重复性 s_r
	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6		
NO ₂								
SO ₂								
O ₃								
CO								

4. 响应时间：

标准气体浓度值 $\mu\text{mol}/\text{mol}$	响应时间 s			
	1	2	3	平均值
NO ₂				
SO ₂				
O ₃				
CO				



附录 B

校准证书（内页）格式

校准项目	校准结果																			
仪器线性	参数				斜率 a				截距 b				相关系数 r							
	NO ₂																			
	SO ₂																			
	O ₃																			
	CO																			
示值误差	标准气体浓度值 $\mu\text{mol/mol}$				仪器示值 $\mu\text{mol/mol}$								示值误差				扩展不确定度 $k=2$			
	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂	O ₃	CO				
重复性	NO ₂ : SO ₂ : O ₃ : CO :																			
响应时间	NO ₂ : SO ₂ : O ₃ : CO :																			

第×页 共×页

附录 C

动态配气在线校准装置工作原理及数据处理

C.1 化学标准添加法原理

在化学分析中通过对测试样品添加系列被测某一痕量组分标准量 X_i ，得到线性仪器的一组响应值 Y_i 。然后以上述测定的仪器响应值对添加的标准含量作图，用外推法求出被测样品中某一痕量组分的浓度： $X_0=0$ ， $Y_0=b$ 。图 C.1 为标准添加法定量图解。

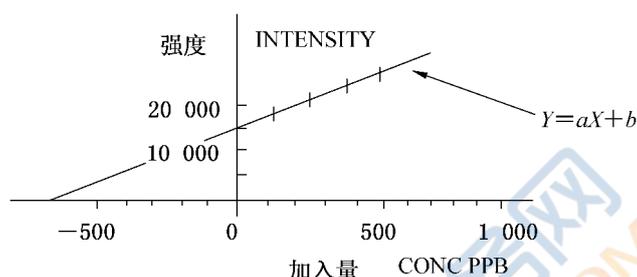


图 C.1 标准添加法定量图解

C.2 动态配气在线校准装置及数据处理

C.2.1 动态配气在线校准装置原理

图 C.2 为动态配气在线校准装置校准工作流程示意图。

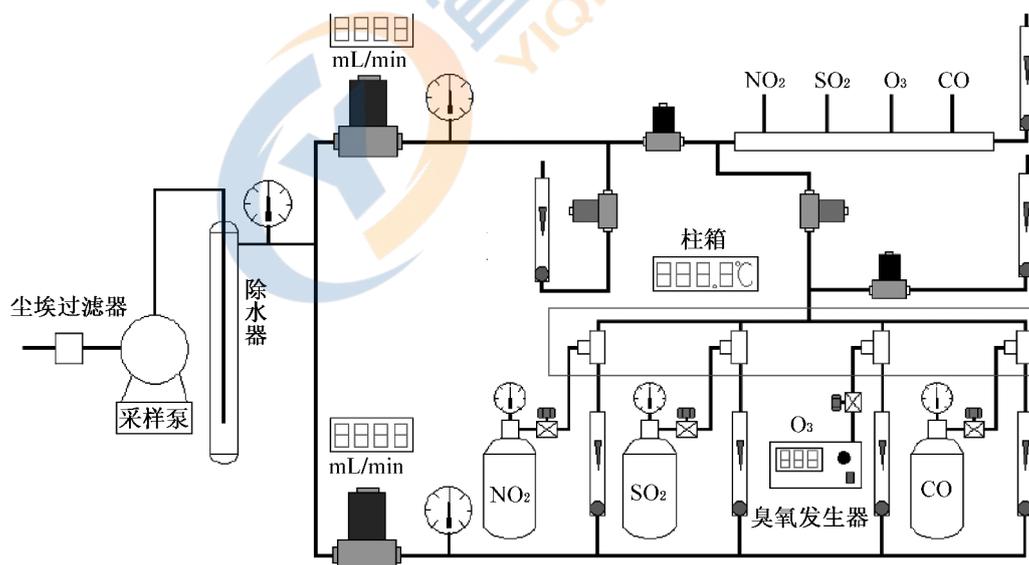


图 C.2 动态配气在线校准流程示意图

采样器采样后分为两路，由两个流量控制器设为相同流量 F_i 。通过电磁阀切换进入测量状态 1：一路直接进入采样管由在线监测仪器测试，得到响应值 (Y_{0-NO_2} 、 Y_{0-SO_2} 、 Y_{0-O_3} 、 Y_{0-CO} ， $\mu\text{mol}/\text{mol}$)；另一路通过动态配气系统将标准添加量 (R_{i-NO_2} 、 R_{i-SO_2} 、 R_{i-O_3} 、 R_{i-CO} ， $\mu\text{g}/\text{min}$) 载带出来，直接排空。

通过电磁阀切换进入校准状态 2：一路直接排空；另一路通过动态配气系统将标准

添加量 ($R_{i-\text{NO}_2}$ 、 $R_{i-\text{SO}_2}$ 、 $R_{i-\text{O}_3}$ 、 $R_{i-\text{CO}}$ ， $\mu\text{g}/\text{min}$) 载带出来，直接进入采样管由在线监测仪器测量得到响应值 ($Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ 、 $\mu\text{mol}/\text{mol}$)。

C.2.2 实验数据处理实例

C.2.2.1 保持采样流量 (F_i ，L/min) 不变，在没有添加标准气体状态下，记录仪器的稳定示值 (连续测量读数 10 min，计算后 5 min 读数平均值) $Y_{0-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{0-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{0-\text{O}_3}$ 、 $Y_{0-\text{CO}}$ 。

C.2.2.2 保持同样采样流量 (F_i ，L/min)，通过流量切换，依次添加标准量 ($R_{i-\text{NO}_2}$ 、 $R_{i-\text{SO}_2}$ 、 $R_{i-\text{O}_3}$ 、 $R_{i-\text{CO}}$ ， $\mu\text{g}/\text{min}$) 使其浓度 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) 约为测量量程的 10%、30%、50% 和 80%，依次记录仪器的稳定示值 (连续读数测量 10 min，计算后 5 min 读数平均值) $Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ ($i=1, 2, 3, 4$)。同时，记录环境温度 T_i (K)、环境压力 p_i (kPa) 和采样流量 F_i (L/min)。

C.2.2.3 在没有添加标准气体状态下，记录仪器的稳定示值 (连续测量读数 10 min，计算后 5 min 读数平均值) $Y_{5-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{5-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{5-\text{O}_3}$ 、 $Y_{5-\text{CO}}$ 。

C.2.2.4 以添加的标准量 ($R_{i-\text{NO}_2}$ 、 $R_{i-\text{SO}_2}$ 、 $R_{i-\text{O}_3}$ 、 $R_{i-\text{CO}}$ ， $\mu\text{g}/\text{min}$) 分别对仪器响应值 ($Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ ， $\mu\text{mol}/\text{mol}$) 做线性拟合。由各拟合方程 $Y=aX+b$ 在 Y 坐标轴上的截距 b 得到环境空气样品背景成分量中的 NO_2 、 SO_2 、 O_3 、 CO 的浓度 ($X_{0-\text{NO}_2}$ 、 $X_{0-\text{SO}_2}$ 、 $X_{0-\text{O}_3}$ 、 $X_{0-\text{CO}}$ ， $\mu\text{mol}/\text{mol}$)。

以渗透管发生添加为例计算得到的实验数据见表 C.1。表 C.1 中，对于由渗透管发生添加稀释得到的标准气体标准添加量可直接由渗透率计算得到，臭氧标准添加量由臭氧标准发生装置直接得到。

表 C.1 校准实验数据 (温度 T_i : 298 K; 压力 p_i : 101.3 kPa; 流量 F_i : 5.0 L/min)

序号	标准添加量 R_i $\mu\text{g}/\text{min}$				仪器响应值 Y_i $\mu\text{mol}/\text{mol}$			
	NO_2	SO_2	O_3	CO	NO_2	SO_2	O_3	CO
0	0	0	0	0	0.012	0.011	0.026	0.086
1	0.5	0.7	0.5	2.9	0.065	0.065	0.078	0.612
2	1.5	2.0	1.5	8.7	0.165	0.169	0.181	1.598
3	2.5	3.5	2.5	14.5	0.265	0.275	0.294	2.693
4	4.0	5.6	4.0	23.2	0.414	0.437	0.454	4.265
5	0	0	0	0	0.014	0.013	0.022	0.083

以添加量 $R_{i-\text{NO}_2}$ 、 $R_{i-\text{SO}_2}$ 、 $R_{i-\text{O}_3}$ 、 $R_{i-\text{CO}}$ ($\mu\text{g}/\text{min}$) 分别对仪器示值 $Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ ($\mu\text{mol}/\text{mol}$) 做线性拟合，得到拟合方程，并由截距得到环境空气样品背景成分量中 NO_2 、 SO_2 、 O_3 、 CO 的浓度 ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)：

$$\text{NO}_2: y = 0.1003x + 0.0138, X_{0-\text{NO}_2} = b = 0.0138 \mu\text{mol}/\text{mol}$$

$$\text{SO}_2: y = 0.0758x + 0.0126, X_{0-\text{SO}_2} = b = 0.0126 \mu\text{mol}/\text{mol}$$

$$\text{O}_3: y = 0.1073x + 0.0242, X_{0-\text{O}_3} = b = 0.0242 \mu\text{mol}/\text{mol}$$

CO: $y = 0.180\ 2x + 0.074\ 3$, $X_{0-\text{CO}} = b = 0.074\ 3\ \mu\text{mol/mol}$

按公式 (C.1) ~ 公式 (C.4) 分别计算添加稀释后的 NO_2 、 SO_2 、 O_3 、CO 标准气体浓度 ($X_{i-\text{NO}_2}$ 、 $X_{i-\text{SO}_2}$ 、 $X_{i-\text{O}_3}$ 、 $X_{i-\text{CO}}$ 、 $\mu\text{mol/mol}$)。

$$X_{i-\text{NO}_2} = \frac{R_{i-\text{NO}_2}}{M_{\text{NO}_2}} / \frac{p_i F_i}{8.314\ 5\ T_i} + X_{0-\text{NO}_2} \quad (\text{C.1})$$

$$X_{i-\text{SO}_2} = \frac{R_{i-\text{SO}_2}}{M_{\text{SO}_2}} / \frac{p_i F_i}{8.314\ 5\ T_i} + X_{0-\text{SO}_2} \quad (\text{C.2})$$

$$X_{i-\text{O}_3} = \frac{R_{i-\text{O}_3}}{M_{\text{O}_3}} / \frac{p_i F_i}{8.314\ 5\ T_i} + X_{0-\text{O}_3} \quad (\text{C.3})$$

$$X_{i-\text{CO}} = \frac{R_{i-\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} / \frac{p_i F_i}{8.314\ 5\ T_i} + X_{0-\text{CO}} \quad (\text{C.4})$$

式 (C.1) ~ 式 (C.4) 中:

M_{NO_2} 、 M_{SO_2} 、 M_{O_3} 、 M_{CO} —— NO_2 、 SO_2 、 O_3 、CO 的摩尔质量, g/mol;

8.314 5 —— 摩尔气体常量, L · kPa / (mol · K)。

公式 (C.1) ~ 公式 (C.4) 计算的标准气体浓度和对应的仪器示值列入表 C.2 中。

表 C.2 仪器示值和标准气体浓度值

序号	仪器示值 Y_i $\mu\text{mol/mol}$				标准气体浓度值 X_i $\mu\text{mol/mol}$			
	NO_2	SO_2	O_3	CO	NO_2	SO_2	O_3	CO
0	0.012	0.011	0.026	0.086	0.014	0.013	0.024	0.074
1	0.065	0.065	0.078	0.612	0.067	0.067	0.075	0.581
2	0.165	0.169	0.181	1.598	0.174	0.166	0.177	1.594
3	0.265	0.275	0.294	2.693	0.280	0.281	0.279	2.607
4	0.414	0.437	0.454	4.265	0.439	0.441	0.432	4.127
5	0.014	0.013	0.022	0.083	0.014	0.013	0.024	0.074

对于钢瓶装气体标准物质和臭氧标准发生装置添加稀释得到的标准气体:

按公式 (C.5) ~ 公式 (C.8) 分别计算添加稀释后的 NO_2 、 SO_2 、 O_3 、CO 标准气体浓度 ($X_{i-\text{NO}_2}$ 、 $X_{i-\text{SO}_2}$ 、 $X_{i-\text{O}_3}$ 、 $X_{i-\text{CO}}$ 、 $\mu\text{mol/mol}$)。

$$X_{i-\text{NO}_2} = \frac{F_{i-\text{NO}_2}}{F_i} \times C_{\text{NO}_2} + X_{0-\text{NO}_2} \quad (\text{C.5})$$

$$X_{i-\text{SO}_2} = \frac{F_{i-\text{SO}_2}}{F_i} \times C_{\text{SO}_2} + X_{0-\text{SO}_2} \quad (\text{C.6})$$

$$X_{i-\text{O}_3} = \frac{R_{i-\text{O}_3}}{M_{\text{O}_3}} / \frac{p_i F_i}{8.3145\ T_i} + X_{0-\text{O}_3} \quad (\text{C.7})$$

$$X_{i-\text{CO}} = \frac{F_{i-\text{CO}}}{F_i} \times C_{\text{CO}} + X_{0-\text{CO}} \quad (\text{C.8})$$

式中：

$F_{i-\text{NO}_2}$ 、 $F_{i-\text{SO}_2}$ 、 $F_{i-\text{CO}}$ ——钢瓶标准气体 NO_2 、 SO_2 、 CO 添加的流量，L/min；

F_i ——采样流量，L/min；

C_{NO_2} 、 C_{SO_2} 、 C_{CO} ——钢瓶装气体标准物质摩尔分数， $\mu\text{mol/mol}$ ；

M_{O_3} —— O_3 的摩尔质量，g/mol；

$R_{i-\text{O}_3}$ ——臭氧添加量， $\mu\text{g/min}$ ；

T_i ——臭氧稀释环境温度，K；

p_i ——臭氧稀释环境压力，kPa；

8.314 5 ——摩尔气体常量， $\text{L} \cdot \text{kPa} / (\text{mol} \cdot \text{K})$ 。



附录 D

环境空气在线监测气体分析仪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：(220±22) V AC，(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 10%、30%、50% 和 80% 的标准气体。氮（或空气）中二氧化硫、氮（或空气）中二氧化氮、氮（或空气）中一氧化碳标准气体可通过渗透管或高浓度钢瓶标准气体添加稀释得到。空气中臭氧标准气体由臭氧标准发生装置得到。稀释后的 SO₂、NO₂、O₃、CO 标准气体相对扩展不确定度不大于 3%， $k=2$ 。

D.1.3 被校仪器：环境空气在线监测气体分析仪

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，待仪器读数 10 min 后，以后 5 min 的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分析仪的示值误差。

D.2 测量模型

$$\Delta C_{i-\text{NO}_2} = Y_{i-\text{NO}_2} - X_{i-\text{NO}_2} \quad (\text{D.1})$$

$$\Delta C_{i-\text{SO}_2} = Y_{i-\text{SO}_2} - X_{i-\text{SO}_2} \quad (\text{D.2})$$

$$\Delta C_{i-\text{O}_3} = Y_{i-\text{O}_3} - X_{i-\text{O}_3} \quad (\text{D.3})$$

$$\Delta C_{i-\text{CO}} = Y_{i-\text{CO}} - X_{i-\text{CO}} \quad (\text{D.4})$$

式 (D.1) ~ 式 (D.4) 中：

$X_{i-\text{NO}_2}$ 、 $X_{i-\text{SO}_2}$ 、 $X_{i-\text{O}_3}$ 、 $X_{i-\text{CO}}$ ——标准气体浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

$Y_{i-\text{NO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{SO}_2}$ 、 $Y_{i-\text{O}_3}$ 、 $Y_{i-\text{CO}}$ ——仪器示值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

i ——1, 2, 3, 4。

D.3 标准不确定度来源

a) 测量标准引入的不确定度。

b) 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.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不确定度引入的标准不确定度分量 $u(X)$

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分别为： $u_{\text{rel}}(X_{i-\text{NO}_2}) = 1.5\%$ ； $u_{\text{rel}}(X_{i-\text{SO}_2}) = 1.5\%$ ； $u_{\text{rel}}(X_{i-\text{O}_3}) = 1.5\%$ ； $u_{\text{rel}}(X_{i-\text{CO}}) = 1.5\%$ 。

以 50% 工况测量量程为例, 标准气体浓度值分别为 NO_2 : $0.279 \mu\text{mol/mol}$, SO_2 : $0.280 \mu\text{mol/mol}$, O_3 : $0.277 \mu\text{mol/mol}$, CO : $5.234 \mu\text{mol/mol}$, 则标准不确定度分别为: $u(X_{i-\text{NO}_2}) = 0.0042 \mu\text{mol/mol}$; $u(X_{i-\text{SO}_2}) = 0.0042 \mu\text{mol/mol}$; $u(X_{i-\text{O}_3}) = 0.0042 \mu\text{mol/mol}$; $u(X_{i-\text{CO}}) = 0.079 \mu\text{mol/mol}$ 。

D.4.2 测量重复性引入的标准不确定分量 $u(Y)$

选择美国热电公司化学发光法 $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ 分析仪、脉冲荧光法 SO_2 分析仪、气体滤光相关法 CO 分析仪、紫外光度法 O_3 分析仪, 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 10 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.1 所示。

表 D.1 各点重复性测得值的标准偏差

$\mu\text{mol/mol}$

标准气体 浓度值	示值										平均值 \bar{y}	实验 标准 偏差 s
	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_6	y_7	y_8	y_9	y_{10}		
NO_2 0.279	0.265	0.268	0.264	0.266	0.263	0.264	0.270	0.261	0.266	0.257	0.2644	0.0037
SO_2 0.280	0.277	0.275	0.279	0.271	0.276	0.274	0.275	0.279	0.271	0.276	0.2753	0.0028
O_3 0.277	0.285	0.290	0.295	0.292	0.288	0.285	0.291	0.298	0.292	0.287	0.2903	0.0043
CO 5.234	5.303	5.293	5.285	5.299	5.301	5.292	5.285	5.281	5.278	5.302	5.2919	0.0093

由测量重复性引入的标准不确定度为:

$$u(Y_{i-\text{NO}_2}) = 0.0037 \mu\text{mol/mol};$$

$$u(Y_{i-\text{SO}_2}) = 0.0028 \mu\text{mol/mol};$$

$$u(Y_{i-\text{O}_3}) = 0.0043 \mu\text{mol/mol};$$

$$u(Y_{i-\text{CO}}) = 0.0093 \mu\text{mol/mol}。$$

D.5 合成标准不确定度

标准不确定度分量汇总见表 D.2。

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 $\mu\text{mol/mol}$
$u(X)$	测量标准即标准气体的定值不确定度引入	0.0042
		0.0042
		0.0042
		0.0790
$u(Y)$	测量重复性引入	0.0037
		0.0028
		0.0043
		0.0093

合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta C_{i-\text{NO}_2}) = \sqrt{u^2(Y_{i-\text{NO}_2}) + u^2(X_{i-\text{NO}_2})} = 0.0056 \mu\text{mol/mol}$$

$$u_c(\Delta C_{i-\text{SO}_2}) = \sqrt{u^2(Y_{i-\text{SO}_2}) + u^2(X_{i-\text{SO}_2})} = 0.0051 \mu\text{mol/mol}$$

$$u_c(\Delta C_{i-\text{O}_3}) = \sqrt{u^2(Y_{i-\text{O}_3}) + u^2(X_{i-\text{O}_3})} = 0.0061 \mu\text{mol/mol}$$

$$u_c(\Delta C_{i-\text{CO}}) = \sqrt{u^2(Y_{i-\text{CO}}) + u^2(X_{i-\text{CO}})} = 0.0800 \mu\text{mol/mol}$$

D.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 $k = 2$ ，其对应的包含概率约为 95%，则：

$$U = ku_c = 2u_c$$

得到：

$$U(\Delta C_{i-\text{NO}_2}) = 0.012 \mu\text{mol/mol}, k = 2;$$

$$U(\Delta C_{i-\text{SO}_2}) = 0.011 \mu\text{mol/mol}, k = 2;$$

$$U(\Delta C_{i-\text{O}_3}) = 0.013 \mu\text{mol/mol}, k = 2;$$

$$U(\Delta C_{i-\text{CO}}) = 0.160 \mu\text{mol/mol}, k = 2。$$

