



安徽省地方计量技术规范

JJF(皖) 177—2024

总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准规范

Calibration specifications for total、methane and non-methane
hydrocarbons analyzers

2024-01-15 发布

2024-03-01 实施

安徽省市场监督管理局 发布

总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪 校准规范

Calibration specifications for total、methane and
non-methane hydrocarbons analyzers

JJF (皖) 177-2024

归 口 单 位：安徽省化学计量技术委员会

主要起草单位：安徽省计量科学研究院

浙江中乾计量校准有限公司

参加起草单位：临涣焦化股份有限公司

安徽华塑股份有限公司

本规范委托安徽省化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

宁海峰（安徽省计量科学研究院）

徐 俊（安徽省计量科学研究院）

胡志鹏（安徽省计量科学研究院）

贾娉娉（安徽省计量科学研究院）

代雪娇（浙江中乾计量校准有限公司）

参加起草人：

刘云飞（安徽省计量科学研究院）

王大鹏（临涣焦化股份有限公司）

马淑梅（安徽华塑股份有限公司）

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)
7 校准项目和校准方法.....	(2)
8 校准结果表达.....	(3)
9 复校时间间隔.....	(3)
附录 A 示值误差不确定度评定示例.....	(4)
附录 B 总烃、甲烷和非甲烷总烃分析仪校准记录(参考).....	(9)
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).....	(10)

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》中的部分内容。

本规范为首次制定。

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 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。

3 术语和计量单位

转化效率 conversion efficiency
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

分析仪分析原理基于氢火焰离子化检测法。连续抽取气体样品导入仪器，以恒定的流量进入氢火焰离子化检测器后测得气体中总烃和甲烷的含量，二者之差即为非甲烷总烃的含量。分析仪广泛用于环境空气及污染源中有机物气体的浓度的检测。
分析仪通常由样品采集和传输单元、样品分离、预处理单元、分析单元、数据采集和处理单元、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)℃； 相对湿度：≤85%。

表1 计量特性

计量特性要求	技术指标
示值误差	±10%
重复性	≤2.0%
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. 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%， $k=2$ ，如使用气体稀释装置应示值误差不大于±1%，重复性不大于 0.5%。

6.2.2 零气：除烃空气，其中碳氢化合物浓度不大于 0.3mg/m³。

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满量程，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满量程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 Δ_c 。

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

式中

Δ_c ——浓度示值误差，%；

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

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

7.2 重复性

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

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

式中

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

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

n ——测量次数 ($n=6$)。

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。

通入浓度约为满量程 (50%~80%) 的丙烷标准气体, 待数值稳定后记录丙烷的示值, 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

η ——转化效率, %;

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

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

8 校准结果表达

8.1 校准记录

校准记录格式参见附录 B。

8.2 校准结果的处理

校准证书 (内页) 格式参见附录 C; 示值误差测量不确定度评定参见附录 A。校准证书应符合 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求。

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 校准方法简述与测量模型

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。

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

式中

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 —— 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度分析与评定

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 $2000 \times 10^{-6} \mu\text{mol/mol}$ 的仪器进行测量。用高精度动态配气装置将浓度为 $5000 \mu\text{mol/mol}$ 不确定度为 $U_{\text{rel}}=1\%$, $k=2$ 的 CH_4 气体标准物质分别配出 $400 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1000 \mu\text{mol/mol}$ 、 $1600 \mu\text{mol/mol}$ 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 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

序号	标准气体浓度值		
	400	1000	1600
1	392	982	1579
2	393	981	1583
3	395	986	1583
4	396	980	1580
5	393	986	1581
6	395	981	1585

根据贝塞尔公式:

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

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 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

标准气体浓度值	测量列平均值	单次实验标准偏差
400	394	1.5
1000	983	2.7
1600	1582	2.2

故选取表 A.2 中单次实验标准偏差最大的浓度点 $1000\mu\text{mol/mol}$ 的测量列作为仪器测量重复性引入的不确定度, 则

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}} = \frac{2.7}{983} = 0.27\%$$

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:

$$u_r(\bar{X}) = \frac{s_r}{\sqrt{3}} = 0.16\%$$

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:

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

式中

C ——稀释后的目标气体浓度值, $\mu\text{mol/mol}$;

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

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

所以

$$u_{(c)}^2 = \left(\frac{\partial(c)}{\partial(c_s)} \right)^2 u^2(c_s) + \left(\frac{\partial(c)}{\partial(X)} \right)^2 u^2(X)$$

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 $u(C_s)$

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：

$$u(C_s) = \frac{1\% \times 5000}{2} = 25 \mu\text{mol/mol}$$

A.2.2.2 稀释装置引入不确定度分量 u_x

由公式 $x = \frac{F_A}{F_A + F_B}$ 可知：

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

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)：

0.405 0.401 0.409 0.410 0.408 0.413 0.404 0.404 0.409 0.407

$$\overline{F_A} = 0.41$$

$$u_1(F_A) = s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2}{n-1}} = 0.0035 \text{ L/min}$$

(b) 流量计最大允许误差为 $\pm 0.5\%$ ，按均匀分布计算：

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

$$u(F_A) = \sqrt{u_1^2(F_A) + u_2^2(F_A)} = 0.0037 \text{ L/min}$$

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):

1.605 1.601 1.613 1.608 1.611 1.607 1.615 1.604 1.608 1.612

$$\overline{F_B} = 1.61$$

$$u_1(F_B) = s(X) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \overline{X})^2}{n-1}} = 0.0044 \text{ L/min}$$

(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：

$$u_2(F_B) = \frac{1.61 \times 0.5\%}{\sqrt{3}} = 0.0046 \text{ L/min}$$

$$u(F_B) = \sqrt{u_1^2(F_B) + u_2^2(F_B)} = 0.0064 \text{ L/min}$$

A.2.2.2.3 稀释装置引入不确定度分量合成

$$u(X) = \sqrt{\left[\frac{1}{F_A + F_B} - \frac{F_A}{(F_A + F_B)^2} \right]^2 u^2(F_A) + \left[-\frac{F_A}{(F_A + F_B)^2} \right]^2 u^2(F_B)} = 0.0064 \text{ L/min}$$

A.2.2.3 不确定度合成

$$u(C) = \sqrt{\left(\frac{\partial(C)}{\partial(C_s)} \right)^2 u^2(C_s) + \left(\frac{\partial(C)}{\partial(X)} \right)^2 u^2(X)} = \sqrt{X^2 u^2(C_s) + C_s^2 u^2(X)} = 9.9 \mu\text{mol/mol}$$

$$u_{\text{rel}}(C) = \frac{9.9}{983} \times 100\% = 1.0\%$$

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 标准不确定度汇总表 (单位: $\mu\text{mol/mol}$)

标准不确定度	不确定度来源	标准不确定度值
$u_{\text{rel}}(\overline{X})$	测量重复性引入的不确定度	0.16%
$u_{\text{rel}}(C)$	配气系统配比标准气体引入的不确定度	1.0%

A.3.2 合成标准不确定度

由测量模型: $\Delta X = \frac{\overline{X} - X_0}{X_0} \times 100\% = \left(\frac{\overline{X}}{X_0} - 1 \right) \times 100\%$, 且相对不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\overline{X})$

与 $u_{\text{rel}}(C)$ 间互不相关。所以

$$u_{\text{crel}}(\Delta X) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{X}) + u_{\text{rel}}^2(C)} = 1.0\%$$

A.3.3 扩展不确定度的评定

$$U_{\text{rel}} = k \times u_{\text{crel}}(\Delta X) = 2 \times 1.0\% = 2.0\% \quad (k=2)$$

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	
生产厂家		仪器编号	
校准地点		温 度	
校准依据		湿 度	

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. 示值误差

满量程: _____

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		

2. 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	

3. 转化效率

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

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: _____℃; 相对湿度: _____%;

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: %

以下空白
