内蒙古自治区地方计量技术规范

JJF（蒙） 091-2024

固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统校准规范

Calibration Specification of Continuous Emission Monitoring Systems for Ammonia Gas from Stationary Sources

2024－06－01 发布　　2024－09－01 实施

内蒙古自治区市场监督管理局 发布

固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统校准规范

JJF（蒙） 091—2024

Calibration Specification of Continuous Emission Monitoring Systems for Ammonia Gas from Stationary Sources

归 口 单 位： 内蒙古自治区市场监督管理局

主要起草单位：鄂尔多斯市检验检测中心

参加起草单位：北京市计量检测科学研究院

内蒙古自治区计量测试研究院

本规范技术条文由鄂尔多斯市检验检测中心负责解释

本规范主要起草人：

王尚琪（鄂尔多斯市检验检测中心）

潘一廷（北京市计量检测科学研究院）

孙万春（内蒙古自治区计量测试研究院）

参加起草人：

沈上圯（北京市计量检测科学研究院）

薛彦伦（鄂尔多斯市检验检测中心）

薛雯潞（鄂尔多斯市检验检测中心）

武炜轶（鄂尔多斯市检验检测中心）

目　录

引　言 ..... （II）
1　范围 ..... （1）
2　引用文件 ..... （1）
3　概述 ..... （1）
4　计量特性 ..... （1）
5　校准条件 ..... （2）
5.1　环境条件 ..... （2）
5.2　测量标准及其他设备 ..... （2）
6　校准项目和校准方法 ..... （3）
6.1 仪器调整 ..... （3）
6.2　示值误差 ..... （3）
6.3　重复性 ..... （3）
6.4　系统响应时间 ..... （4）
6.5　漂移 ..... （4）
6.6　湿度干扰误差 ..... （5）
7　校准结果表达 ..... （5）
7.1　校准结果处理 ..... （5）
7.2　校准结果的测量不确定度 ..... （5）
8　复校时间间隔 ..... （5）
附录 A　固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统校准原始记录格式 ..... （6）
附录 B　校准证书内页（参考）格式 ..... （8）
附录 C　示值误差测量不确定度评定示例 ..... （9）

引　言

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1-2012《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》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围为（0～20）μmol/mol 的固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 1105-2015 氨气检测仪检定规程

HJ 76-2017 固定污染源烟气（SO_2、NOx、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法

DB 41/T 2199-2021 固定污染源废气 氨排放连续监测技术规范

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）适用于本文件。

3 概述

固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统（下文简称“监测系统”）主要用于固定污染源废气中氨浓度的监测。监测原理主要为可调谐半导体激光吸收光谱法（TDLAS），利用半导体激光器的谐振腔长度可变的特性，使其输出光的波长可在一定范围内调节，从而实现对分子吸收光谱的扫描和分析，当激光束通过待测物质时，如果待测物质吸收了激光的部分能量，则激光输出功率将发生变化，通过测量变化的大小，可以分析待测物质的成分和浓度。监测系统一般由样品采集和传输单元、样品预处理单元、分析单元、数据采集和处理单元、辅助设备等组成。通过直接抽取采样技术，采样探头和采样管路都进行高温伴热，经过气体预处理系统后，送入系统中进行分析，计算出氨气的排放量。

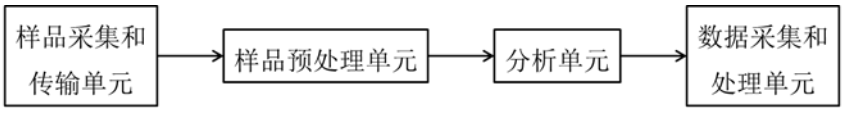

图1 结构示意图

4 计量特性

仪器各项计量特性指标见表1。

表 1 仪器的主要计量特性指标

计量特性	计量特性指标
示值误差	±3%FS

重复性	2%
系统响应时间	≤200 s
零点漂移	±2.5%FS
量程漂移	±2.5%FS
湿度干扰误差	±5%FS
注：以上指标不适用于合格判别，仅供参考。	

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（5～40）℃；

5.1.2 环境湿度：≤85%RH。

5.1.3 大气压：（80～106）kPa。

5.1.4 供电电源：（220±22）V，（50±0.5）Hz。

5.1.5 其它：周围无明显影响校准系统正常工作的机械振动、电磁干扰和干扰气体。

注：上述条件与制造商的产品规定不一致时，以产品规定为准。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 国家气体标准物质

使用国家气体标准物质，U_{rel}≤2%（k=2）。

5.2.2 零点气体

采用纯度不小于 99.999%的氮气或合成空气（其中组成合成空气的氮气与氧气纯度均应不小于 99.999%）。

5.2.3 电子秒表

最大允许误差不超过±0.10 s/h。

5.2.4 流量计

流量计最大流量应不小于 1000 mL/min，准确度级别不低于 4.0 级。

5.2.5 加湿装置

湿度输出范围：（5～25）%；最大允许误差：±10%（相对误差）。

5.2.6 减压阀和气体管路

应使用不易与氨气体反应或吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

6 校准项目和校准方法

6.1 仪器调整

按照仪器说明书要求对仪器进行预热，仪器运行稳定后，通入零点气体，待读数稳定后，检查仪器零点；再按照相同条件通入标准气体进行量程校准，待读数稳定后，调整仪器的示值与标准气体浓度值一致。仪器校准过程均应通过仪器的预设标气传输管线输送至采样探头，再由样气传输管线进入测量系统进行分析。

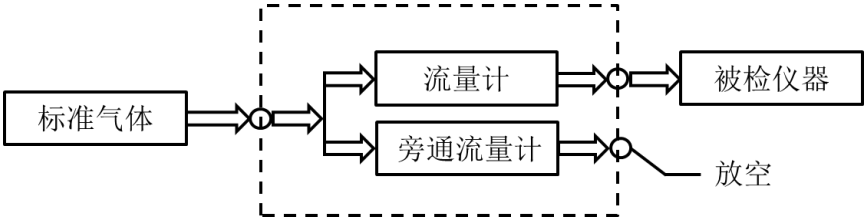

图 2 仪器校准示意图

6.2 示值误差

仪器量程校准后，分别通入浓度为满量程浓度 20%、50%、80%的标准气体，待仪器稳定后记录示值。同一浓度点重复测量 3 次，取平均值。按式（1）计算仪器各校准点的示值误差。

$$\Delta C = \frac{\overline{C} - C_s}{R} \times 100\% \qquad (1)$$

式中：

ΔC— 示值误差，%；

$\overline{C}$— 仪器示值的算术平均值，μmol/mol 或 mg/m^3；

C_s— 通入仪器气体标准物质的浓度值，μmol/mol 或 mg/m^3；

R — 满量程，μmol/mol 或 mg/m^3。

6.3 重复性

通入零点气体，待仪器稳定后，通入浓度为满量程 80%的标准气体，待仪器稳定后，记录仪器示值 C_i，撤去标准气体，然后通入零点气体使仪器示值回零，再通入上述浓度的标准气体。在相同条件下重复上述操作 6 次，按公式（2）计算重复性。

$$S_r = \frac{1}{\overline{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (C_i - \overline{C})^2}{n-1}} \times 100\% \qquad (2)$$

式中：

S_r— 相对标准偏差，%；

$\overline{C}$— 6 次仪器示值的算术平均值，μmol/mol 或 mg/m^3；

C_i—仪器示值，μmol/mol 或 mg/m^3。

n— 测量次数，$n=6$。

6.4 系统响应时间

按照 6.1 进行仪器调整后，以相同流量通入零点气体，待仪器稳定后，通入浓度为满量程浓度的80%的标准气体，记录仪器稳定后的示值，停止通气，让仪器回到零点。再通入上述标准气体，同时启动秒表，待示值升至上述稳定值的90%时，停止秒表，记下秒表显示的时间。按上述操作方法重复测量3次，3次测量结果的算术平均值为仪器的响应时间。

6.5 漂移

通入零点气体，待仪器稳定后，记录仪器示值C_{z0}。然后通入浓度为测量范围上限80%的标准气体，待仪器稳定后，记录仪器示值C_{s0}，撤去标准气体。让仪器连续运行4h，每间隔1h重复上述步骤一次，同时记录仪器显示值C_{zi}和C_{si}。按式（3）计算零点漂移ΔZ_i，取绝对值最大的ΔZ_i作为仪器的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \qquad (3)$$

按式（4）计算量程漂移ΔS_i，取绝对值最大的ΔS_i作为仪器的量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \qquad (4)$$

式中：

ΔZ_i—第 i 次测量的仪器零点漂移；

ΔS_i—第 i 次测量的仪器量程漂移；

R—满量程，μmol/mol 或 mg/m^3。

6.6　湿度干扰误差

校准零点后，待仪器稳定后，通入浓度约为仪器满量程 80%的标准气体。记录仪器稳定后的示值C_m，停止通气，让分析仪回到零点。再通入上述标准气体和水蒸气的混合气体（H_2O：10%），记录分析仪稳定后的示值C_i，停止通气；重复上述步骤 3 次。也可根据需要选择特定测量气体种类、浓度及湿度。

$$\Delta_i = \frac{C_i - C_s}{R} \times 100\% \qquad (5)$$

式中：

Δ_i—湿度干扰误差，%；

C_i—加湿干扰后仪器示值，μmol/mol 或 mg/m^3；

R—满量程，μmol/mol 或 mg/m^3。

7　校准结果表达

7.1　校准结果处理

经校准后的仪器应核发校准证书，校准证书应符合 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求，并给出各校准项目名称和测量结果以及扩展不确定度。校准原始记录格式（推荐性表格）见附录 A，校准证书内页格式（推荐性表格）见附录 B。

7.2　校准结果的测量不确定度

仪器校准结果的测量不确定度按 JJF 1059.1-2012 的要求评定，校准结果测量不确定度评定示例见附录 C。

8　复校时间间隔

建议不超过1年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸多因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果对仪器的检测数据有怀疑或者更换主要部件及维修后，应重新校准。

附录 A

固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统校准原始记录格式

送检单位_____校准地点_____

仪器名称_____仪器型号_____

制造厂商_____仪器编号_____

校准依据：_____

1. 环境条件：

温度_____℃　湿度_____%RH　大气压_____kPa　其他_____

2. 校准使用的主要计量器具

标准器名称	编号	测量范围	准确度等级/最大允许误差/测量不确定度	证书编号/溯源单位	有效期至

3. 示值误差

气体	标准值 μmol/mol	测量值(μmol/mol)			平均值 μmol/mol	示值误差 %FS
		1	2	3		

4. 重复性

气体	测量值(μmol/mol)	重复性

	1	2	3	4	5	6	%

5. 响应时间

气体	响应时间（s）			平均值（s）
	1	2	3	

6. 漂移

气体	测量值(μmol/mol)					零点漂移 %FS
	0h	1h	2h	3h	4h	
气体	测量值(μmol/mol)					量程漂移 %FS
	0h	1h	2h	3h	4h	

7. 湿度干扰误差

标气浓度 μmol/mol	湿度（%）	测量值(μmol/mol)			平均值 μmol/mol	湿度干扰误差 %FS
		1	2	3		

本次示值误差测量结果的扩展不确定度为：_____

校准员_____核验员_____　　校准日期：_____年_____月_____日

附录 B

校准证书内页（参考）格式

校准项目	校准结果
示值误差	
重复性	
系统响应时间	
零点漂移	
量程漂移	
湿度干扰误差	

本次示值误差测量结果的扩展不确定度为：_____

附录 C

示值误差测量不确定度评定示例

1 概述

1.1 校准方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

1.2 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

1.3 测量标准：以 GBW(E)062908 氮中氨气体标准物质，相对扩展不确定度为 U_{rel}=2.0%（k＝2）。

1.4 被校仪器：固定污染源氨气（NH_3）排放连续监测系统。

2 不确定度评定分析

2.1 测量模型

示值误差测量模型：

$$\Delta C = \frac{\overline{C} - C_s}{R} \tag{C.1}$$

式中：

ΔC—示值误差，μmol/mol；

$\overline{C}$—每种浓度 3 次示值的算术平均值，μmol/mol；

C_s—气体标准物质浓度值，μmol/mol。

2.2 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有：

——氮中氨气体标准物质的定值不确定度；

——测量重复性引入的不确定度，包括：环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校仪器的变动性等各种随机因素。

2.3 标准不确定度评定

2.3.1 氨气体标准物质的定值引入的标准不确定度$u(C_s)$

采用氨气体标准物质（或稀释后），相对扩展不确定度为 2.0%，包含因子k＝2。则气体标准物质的定值引入的标准不确定度为：

$$u_{\mathrm{rel}}(C_s) = \frac{C_s \times 2.0\%}{2} \tag{C.2}$$

对于量程为（0~10）μmol/mol 的仪器：

校准点 2.01 μmol/mol：$u(C_s)$ =0.02 μmol/mol ；

校准点 5.03 μmol/mol：$u(C_s)$ =0.05 μmol/mol；

校准点 8.01 μmol/mol：$u(C_s)$ =0.08 μmol/mol。

2.3.2 测量重复性引入的标准不确定度u_{rel}（$\overline{C}$）

对被校仪器依次通入浓度为 2.01 μmol/mol、5.03 μmol/mol、8.01 μmol/mol 的氨气体标准物质，重复测量 10 次。具体测量结果见表 C.1。

表 C.1 各校准点测量结果

气体标准物质浓度值 μmol/mol	仪器示值(μmol/mol)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2.01	2.01	2.05	2.04	2.07	2.02	2.01	2.05	1.97	1.95	2.02
5.03	5.05	4.98	5.03	5.01	5.02	4.95	5.01	5.03	5.06	4.95
8.01	8.01	7.95	7.98	8.06	8.04	7.97	7.96	7.97	8.03	7.97

各校准点分别按式（C.3）计算相对实验标准偏差s_r，各校准点相应的标准不确定度$u_{\mathrm{rel}}(\overline{C})$按式（C.4）计算。

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10}(C_i-\overline{C})^2}{10-1}} \times 100\% \qquad (C.3)$$

$$u_{\mathrm{rel}}(\overline{C}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} = \frac{s_r}{\sqrt{3}} \qquad (C.4)$$

注：本规范规定，每个校准点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值作为仪器示值，故$n = 3$。

各校准点的相对实验标准偏差s_r与标准不确定度$u_{\mathrm{rel}}(\overline{C})$的计算结果见表 C.2。

表 C.2 各校准点的相对实验标准偏差s_r与标准不确定度$u_{\mathrm{rel}}(\overline{C})$的计算结果

气体标准物质浓度值C_i μmol/mol	s_r	$u(\overline{C})$
2.01	0.037	0.021
5.03	0.038	0.022
8.01	0.038	0.022

2.4 合成标准不确定度

2.4.1 合成标准不确定度计算公式

合成标准不确定度按式（C.5）计算：

$$u_c{}^2(\Delta C) = (\frac{\partial \Delta C}{\partial \overline{C}})^2 u^2(\overline{C}) + (\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s})^2 u^2(C_s) \tag{C.5}$$

灵敏系数：

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial \overline{C}} = 1，\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

则：

$$u_c{}^2(\Delta C) = u^2(C_s) + u^2(\overline{C}) \tag{C.6}$$

2.4.2 标准不确定度分量一览表

各标准不确定度分量一览表见表 C.3。

表 C.3 标准不确定度一览表

不确定度来源	气体标准物质浓度值 μmol/mol	标准不确定度分量符号	标准不确定度
气体标准物质引入的标准不确定度	2.01	$u(C_s)$	0.02
	5.03		0.05
	8.01		0.08
测量重复性引入的标准不确定度	2.01	$u(\overline{C})$	0.021
	5.03		0.022
	8.01		0.022

2.4.3 合成标准不确定度计算

根据式（C.6），合成相对标准不确定度按式（C.7）计算：

$$u(\Delta C) = \sqrt{u^2(C_s) + u^2(\overline{C})} \tag{C.7}$$

对于量程范围（0~10）μmol/mol 的仪器：

校准点 2.01 μmol/mol：u =0.02 μmol/mol；

校准点 5.03 μmol/mol：u =0.05 μmol/mol；

校准点 8.01 μmol/mol：u =0.08 μmol/mol。

2.5 扩展不确定度

取包含因子k =2，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式（C.8）计算：

$$U = k \times u_{\mathrm{rel}}(\Delta C) \tag{C.8}$$

扩展不确定度为：

校准点 2.01 μmol/mol：U =0.04 μmol/mol，k =2；

校准点 5.03 μmol/mol：U =0.10 μmol/mol，k =2；

校准点 8.01 μmol/mol：U =0.16 μmol/mol，k =2。