

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ××××-××××

轨道车辆车内空气质量测试规范

Measurement Specification for Air Quality Testing inside Rail Vehicles

（征求意见稿）

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局 发布

轨道车辆车内空气质量 测试规范

Measurement Specification for Air Quality
Testing inside Rail Vehicles

JJF××××-××××

归口单位：全国铁路专用计量器具计量技术委员会

主要起草单位：中车青岛四方机车车辆股份有限公司
中国铁道科学研究院集团有限公司节能环保劳卫
研究所

参加起草单位：青岛中车四方轨道车辆有限公司

本规程委托全国铁路专用计量器具计量技术委员会负责解释

本规程主要起草人：

张杰（中车青岛四方机车车辆股份有限公司）

刘珺（中国铁道科学研究院集团有限公司节能环保劳卫研究所）

吕秀文（中车青岛四方机车车辆股份有限公司）

参加起草人：

王春生（中车青岛四方机车车辆股份有限公司）

杨黎明（青岛中车四方轨道车辆有限公司）

目 录

_Toc196811853 引 言.....	4
1 范围	5
2 引用文件	5
3 术语	5
3.1 空气质量指标.....	5
3.2 总挥发性有机化合物.....	5
3.3 标准状态	5
3.4 醛酮组分	5
4 概述	5
5 技术性能	6
6 测试条件	6
6.1 环境条件	7
6.2 采样高度	7
6.3 采样点数量	7
6.4 采样时间	8
6.5 采样方法	8
7 测试项目和方法	9
7.1 测试项目	9
7.2 测试方法.....	12
8 测试结果表达	15
9 复测时间	16
附录 A 车内空气测试记录格式.....	17
附录 B 测试证书（报告）内页参考格式.....	21
附录 C 轨道车内空气检测结果不确定度评定示例.....	22

引 言

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范参考GB/T 18883-2022《室内空气质量标准》、GB/T 18204.2-2014《公共场所卫生检验方法 第2部分：化学污染物》编制。

本规范为首次发布。

轨道车辆车内空气质量测试规范

1 范围

本规范适用于轨道车辆车内空气邻二甲苯，甲苯，正十二烷等24种有害物质的测试。

2 引用文件

本规范引用下列文件：

GB/T 18204.2 公共场所卫生检验方法 第2部分：化学污染物

GB/T 18883 室内空气质量标准

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）适用于本规范。

3 术语

3.1 空气质量指标 air quality indicator

空气中与人体健康有关的物理性、化学性、生物性和放射性指标。

3.2 总挥发性有机化合物 total volatile organic compounds; TVOC

指利用 Tenax 等吸附剂采集，并用极性指数小于 10 的气相色谱柱分离。保留时间在正己烷到正十六烷之间的具有挥发性的化合物的总称。

3.3 标准状态 standard state

温度为 273 K，压力为 101.325 kPa 时的状态。

3.4 醛酮组分 aldehydes and ketones

指利用本规范的方法能够检测出的甲醛、乙醛、丙酮、丙烯醛、丙醛、丁烯醛、丁酮、丁醛、甲基丙烯醛、苯甲醛、戊醛、甲基苯甲醛、环己酮、己醛等化合物的总称。

4 概述

轨道车辆车内空气检测是指从应用的角度，对车内空气中污染化合物组成成分

的检测。污染化合物组成成分是指车内指装饰材料、家具等含有释放到环境中造成污染，对人体有害的物质，包括：邻二甲苯，间二甲苯，对二甲苯，甲苯、正十二烷、正十三烷、正十四烷和长叶烯等。

5 技术性能

5.1 目标物质检出限和定量限

表 1 目标物质检出限和定量限

序号	组分名称	检出限 (μg)	定量限 (μg)
1	正己烷	0.860	2.58
2	乙酸乙酯	1.018	3.054
3	正丁醇	0.778	2.334
4	苯	0.547	1.641
5	丙二醇甲醚	0.822	2.466
6	甲基丙烯酸甲酯	0.867	2.601
7	甲苯	0.902	2.706
8	丁酮肟	0.902	2.706
9	乙酸正丁酯	0.901	2.703
10	乙苯	0.685	2.055
11	丙二醇甲醚醋酸酯	0.737	2.211
12	间, 对二甲苯	0.720	2.16
13	苯乙烯	0.642	1.926
14	邻二甲苯	0.639	1.917
15	八甲基环四硅氧烷	0.778	2.334
16	1, 2, 3-三甲苯	1.005	3.015
17	十甲基环五硅氧烷	1.046	3.138
18	二乙二醇丁醚	1.123	3.369
19	正十二烷	0.577	1.731
20	正十三烷	0.717	2.151
21	正十四烷	0.535	1.605
22	长叶烯	0.622	1.866
23	邻苯二甲酸二甲酯	0.965	2.895
24	丁酮	0.001	0.003

5.2 相关系数

以色谱响应值为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制校准曲线，校准曲线的相关系数大于或等于 0.995，否则重新绘制标准曲线。

6 测试条件

6.1 环境条件

车内空气质量采样时，车辆应置于不影响测试结果的区域。

工况1：在车内温度不低于35℃的条件下关闭门窗、空调新风和废排风口，封闭12 h，再开启空调至自动运行位或设置空调目标温度为 $24\text{℃} \pm 2\text{℃}$ ，2 h后进行采样测试，采样温度不低于16℃。

工况2：车辆采样前在自然状态下关闭门窗、空调新风和废排风口，封闭12 h，开启空调至自动运行位或设置空调目标温度为 $24\text{℃} \pm 2\text{℃}$ ，2 h后进行采样测试，采样温度不低于16℃。

6.2 采样高度

采样时应避开通风道和通风口，离墙壁距离应大于0.5 m。座车厢采样点离地板高度 $1.2\text{ m} \pm 0.2\text{ m}$ ，商务区采样点离地板高度 $0.8\text{ m} \pm 0.2\text{ m}$ ，卧铺车厢采样点距离每个铺面上方15 cm~20 cm，司机室采样点离地板高度 $1.4\text{ m} \pm 0.2\text{ m}$ ，餐车采样点离地板高度为 $1.2\text{ m} \pm 0.2\text{ m}$ ，餐车吧台采样点离地板高度为 $1.6\text{ m} \pm 0.2\text{ m}$ 。

6.3 采样点数量

根据车辆室内面积大小和现场具体情况而定，小于50 m²面积设1~3个点，50 m²~100 m²之间设3~5个点，取对角线或梅花式布点。采样布局示意图见图1。卧铺车取端头及中部各1个包间进行测试，包间内测点数量与铺面层数一致，司机室内取1个测试点，餐车吧台区域取1个测试点。

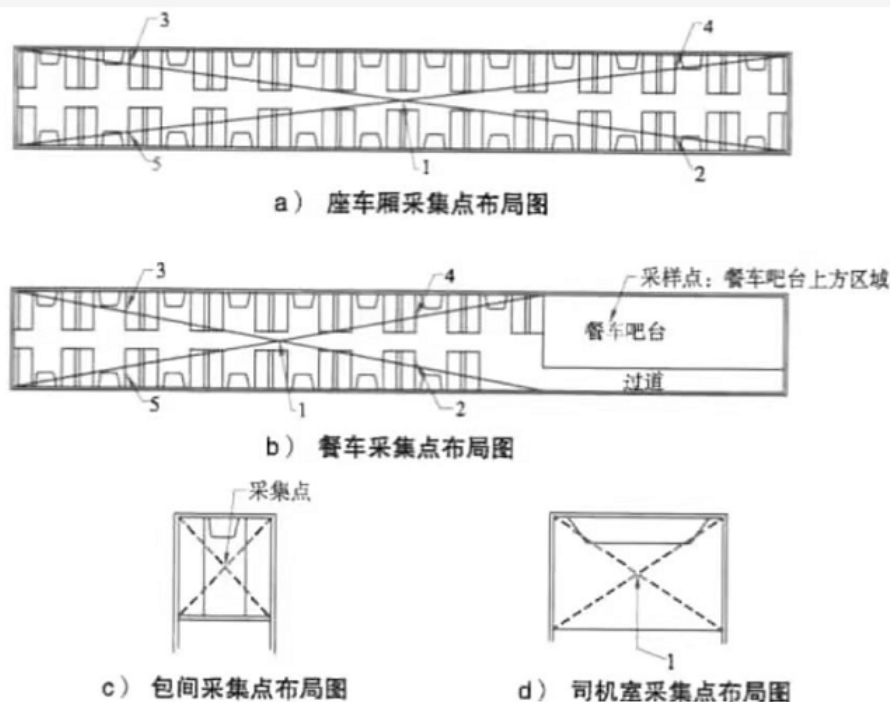


图1 室内采样点布局示意图

6.4 采样时间

甲醛或其他醛酮组分采样时间为20 min，采样体积为10 L。TVOC采样时间为45 min，采样体积为1 L~10 L。

6.5 采样方法

以下为推荐使用采样方法，也可采用满足测试要求的其他方案。

6.5.1 甲醛或其他醛酮组分采样

DNPH管（2,4-二硝基苯肼）样品采集甲醛或其他醛酮组分系统一般由恒流气体采样器、采样导管、DNPH（2,4-二硝基基肼）采样管等组成，采样系统的组成示意图见图2。恒流气体采样器的流量在50 mL/min~1000 mL/min范围内可调，流量稳定。当用DNPH（2,4-二硝基苯肼）采样管调节气体流速并使用一级流量计（如一级皂膜流量计）校准流量时，流量应满足前后两次误差小于5 %的要求。采集甲醛的采样管应使用密封帽将管口封闭，并用铝箔将采样管包严，在低温（低于4 ℃）保存与运输，保存时间不超过30 d。



图2 DNPH（2,4-二硝基苯肼）采样系统的组成示意图

6.5.2 TVOC 采样

采样导管应使用经处理的不锈钢管、聚四氟乙烯管或硅橡胶管，按布点位置采样，在采样过程中应保证整个样品采集系统的气密性，不应漏气。

在对车内空气进行样品采集时，应对车外环境的空气进行样品采集。TVOC每次采样时应至少留有2个采样管作为空白，并同其他采样管一样对待，作为采样过程中的现场空白，采样结束后和其他采样管一并测试。样品分析时测定现场空白值，并与校准曲线的零浓度值进行比较。若异常，则这批试样作废。

每次采样的测定值之差与算术平均值比较的相对偏差不应超过20 %。

7 测试项目和方法

7.1 测试项目

7.1.1 检测原理

测试车辆在一定条件下平衡一定时间后，使用Tenax管和DNPH管分别采集车内挥发性有机物和醛酮类物质。Tenax采样管采用热脱附气相色谱质谱联用仪（ATD-GCMS）分析22种目标物质，DNPH采样管经乙腈洗脱后，采用高效液相色谱仪（HPLC）分析目标物质丁酮。

7.1.2 实验设备与试剂

7.1.2.1 分析设备

气体采样器：在0.02L/min~0.5L/min范围内，流量误差小于5%；

老化装置：最高温度应能达到350℃以上，最大载气流量应至少能达到100mL/min；

热脱附设备：能对采样管进行二次热解吸，并将解吸气用惰性气体载带入气相色谱质谱联用仪；

气相色谱-质谱联用仪：配备电子轰击离子源（EI）；

气相色谱柱：50 m×0.32 mm×0.52 μm，膜厚0.25 μm或其他等效色谱柱；

高效液相色谱仪：配备紫外检测器或二极管阵列检测器，具有梯度洗脱功能；

液相色谱柱：C₁₈柱，150mm×4.6 mm，粒径为5 μm，或等效色谱柱。

7.2.2.2 试剂和耗材

Tenax采样管：用于采集大部分挥发性有机物；

DNPH采样管：用于采集醛酮类物质；

甲醇：用于配制气相分析的标准溶液；

二氯甲烷：用于配制气相分析的标准溶液；

乙腈：用于配制液相分析的标准溶液，用于DNPH采样管的洗脱以及作为流动相；

四氢呋喃：作为流动相使用。

7.1.2.3 目标物质

表2 测试目标物质列表

序号	中文名称	英文名称	CAS号	分析设备
1	邻二甲苯	1,2-Xylene	95-47-6	GCMS
	间二甲苯	1,3-Xylene	108-38-3	
	对二甲苯	1,4-Xylene	106-42-3	
2	甲苯	Toluene	108-88-3	
3	丙二醇甲醚醋酸酯	1-Methoxy-2-propyl acetate	108-65-6	
4	乙酸正丁酯	Butyl acetate	123-86-4	
5	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	
6	八甲基环四硅氧烷	Octamethylcyclotetrasiloxane	556-67-2	
7	苯乙烯	phenylethylene	100-42-5	
8	1,2,3,-三甲苯	1,2,3-trimethyl-Benzene	526-73-8	
9	苯	Benzene	71-43-2	
10	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	GCMS
11	十甲基环五硅氧烷	Decamethylcyclopentasiloxane	541-02-6	

12	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	
13	正丁醇	1-Butanol	71-36-3	
14	正十四烷	Tetradecane	629-59-4	
15	丙二醇甲醚	1-Methoxy-2-propanol	107-98-2	
16	十二烷	Dodecane	112-40-3	
17	正己烷	Hexane	110-54-3	
18	长叶烯	d-Longifolene	475-20-7	
19	二乙二醇丁醚	Butyldiglycol	112-34-5	
20	正十三烷	Tridecane	629-50-5	
21	丁酮肟	2-Butanone oxime	96-29-7	
22	邻苯二甲酸二甲酯	Dimethyl phthalate	131-11-3	
23	丁酮	2-Butanone	78-93-3	HPLC

所有标准物质应密封并在 $\leq 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境中保存。原液可选择商业试剂。

7.1.3 标准溶液配制

7.1.3.1 气相分析物质标准溶液

7.1.3.1.1 标准混合储备液配制

目标分析物质22种，由于二甲苯有三种同分异构体，实际配制时使用到的标准品为24种。

中间储备液组1：除甲苯、正十二烷、正十三烷、正十四烷和长叶烯外，其余19种标准物质，分别取一定量于1 mL容量瓶，甲醇定容，分别计算浓度。

中间储备液组2：正十二烷、正十三烷、正十四烷和长叶烯，分别取一定量于1 mL容量瓶，二氯甲烷定容，分别计算浓度。

取中间储备液组1，根据计算后的浓度，分别取一定量于10 mL容量瓶中，甲醇定容，得到19种目标分析物的标准混合储备液 $2000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存，有效期12个月。

取中间储备液组2，根据计算后的浓度，分别取一定量于10 mL容量瓶中，二氯甲烷定容，得到4种目标分析物的标准混合储备液 $2000\text{ }\mu\text{g/mL}$ 。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存，有效期12个月。

7.1.3.1.2 标准工作溶液配制

取19种目标分析物标准混合储备液和甲苯标准溶液，浓度均为2000 µg/mL。分别准确移取以上两种储备液/标准溶液5 µL、50 µL、150 µL、250 µL、500 µL于5个2 mL容量瓶中，使用甲醇定容，配制得到的标准工作溶液中各物质的浓度分别为5 µg/mL，50 µg/mL，150 µg/mL，250 µg/mL，500 µg/mL。0 °C~5 °C保存，有效期1个月。

取4种目标分析物标准混合储备液，浓度为2000 µg/mL。分别准确移取储备液5 µL、50 µL、150 µL、250 µL、500 µL于5个2 mL容量瓶中，使用二氯甲烷定容，配制得到的标准工作溶液中各物质的浓度分别为5 µg/mL，50 µg/mL，150 µg/mL，250 µg/mL，500 µg/mL。0 °C~5 °C保存，有效期1个月。

7.1.3.2 液相分析物质标准溶液

7.1.3.2.1 标准储备液配制

丁酮该种目标分析物需用高效液相色谱仪分析，取DNPH衍生后的标准品（2-丁酮-2,4-二硝基苯腙）0.20 mg于10 mL容量瓶中，使用乙腈定容，得到浓度20 µg/mL的标准储备液。0 °C~5 °C保存，有效期12个月。

7.1.3.2.2 标准工作溶液配制

准确移取7.2.3.2.1中标准储备液0.4 µL、2 µL、10 µL、20 µL、50 µL、100 µL、200 µL、400 µL于8个2 mL溶液容量瓶中，使用乙腈定容，配制得到的标准工作溶液中各物质的浓度分别为0.004 µg/mL，0.02 µg/mL，0.1 µg/mL，0.2 µg/mL，0.5 µg/mL，1 µg/mL，2 µg/mL，4 µg/mL。0 °C~5 °C保存，有效期1个月。

7.2 测试方法

7.2.1 气相分析法

7.2.1.1 Tenax标准溶液校准管及QC标准管的制备

- 1) 将标准管制备器的流速调至100 mL/min左右；
- 2) 将已老化的采样管安装在标准管制备器上；
- 3) 使用已润洗的微量注射器分别准确吸取2 µL 7.2.3.1.2中配置的标准工作溶液，迅速通过标准管制备器进样口注入Tenax采样管中；
- 4) 待采样管在标准管制备器上吹扫5 min左右后，卸载采样管并将两端密封。

校准曲线浓度点分别为：10 µg/mL，100 µg/mL，300 µg/mL，500 µg/mL，1000 µg/mL，2000 µg/mL。

QC溶液：取不同源标准物质，配制500 µg/mL标准工作溶液。

7.2.1.2 仪器分析

将采样后的Tenax管与上述制备的加载了标准工作溶液的标准管一起排样在ATD-GCMS上进行分析，序列中每6个样品管插入1个QC标准管，用于验证设备的稳定性，要求QC分析结果与理论值的偏差不能超过20 %，否则需要检查仪器状态重新分析。每次分析均需重新绘制标准曲线。

ATD参数可参考表2，GCMS参数可参考表3，可根据实际情况进行调整。

表3 ATD仪器参数

序号	参数	具体指标
1	热解吸温度	300 °C
2	热解吸时间	5 min
3	冷阱温度	5 °C/ 300°C
4	升温速率	Max
5	冷阱保持时间	8 min
6	系统吹扫	1 min
7	阀温度	225 °C
8	传输线	225 °C
9	入口分流	80 mL/min
10	出口分流	30 mL/min
11	解吸流量	40 mL/min
12	色谱柱流量	1.3 mL/min
13	GC循环时间	56 min

表4 GC-MS仪器参数

分析设备	序号	参数	具体指标
GC-MS设置参数	1	进样口及辅助加热区	280 °C
	2	进样口及辅助加热区	280 °C
	3	色谱柱控制模式	恒流1.3 mL/min

	4	色谱柱型号	50 m×0.32 mm×0.52 μm		
	5	升温程序	速率 °C /min	温度 °C	保持时间 min
			/	40	2
			3	92	0
			5	160	0
			10	280	10
MS设置参数	1	调谐方式	自动调谐		
	2	溶剂延迟	按实际设置（3.5 min左右）		
	3	扫描速率	>3.0 scans/s		
	4	扫描范围	33~550		
	5	阈值	100		
	6	离子源温度	230 °C		
	7	四级杆温度	150 °C		

7.2.2 液相分析法

7.2.2.1 DNPH管洗脱

取一定量乙腈反向洗脱采样管，收集洗脱液于5 mL容量瓶中并定容。用0.45 μm滤膜过滤转移至2 mL进样瓶中。

7.2.2.2 仪器分析

将上述洗脱液与A.3.2.2所配制的标准工作溶液一起排样至HPLC上分析，标准溶液序列可根据实际情况每周进行排样，更换流动相A（四氢呋喃：水=1：4）后必须重新绘制标准曲线。序列中每20个样品瓶插入1个QC标液，用于验证设备的稳定性。要求QC分析结果与理论值的偏差不能超过20%，否则需要检查仪器状态重新分析。设备分析方法参考表4，可根据实际情况进行调整。

表5 HPLC仪器参数

序号	参数	具体指标	
1	流动相	A相	B相
		四氢呋喃：水=1：4	乙腈
2	流速	1.0 mL/min	

3	柱温箱	45 ℃	
4	进样量	20 μL	
5	梯度淋洗程序	时间 min	乙腈浓度 %
		0.00	30
		14.50	45
		18.00	70
		22.00	30
		27.00	30
		30.00	STOP

8 测试结果表达

$$G = \frac{(m_1 - m_2)}{V_0} \quad (1)$$

式中：

G ——样件散发量， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

m_1 ——测试样件的烃类（醛类）浓度，单位 ng ；

m_2 ——测试的空白浓度值，单位 ng ；

V_0 ——采集气体体积（转换至标准状态下），单位 L 。

8.1 测试报告

测试结果应在检测报告上反映，检测报告应至少包括以下信息：

- 标题，如“检测报告”；
- 实验室名称和地址；
- 进行检测的地点（如果与实验室的地址不同）；
- 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- 客户的名称和地址；
- 被检测对象的描述和明确标识；
- 进行检测的日期，如果与校检测结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- 检测所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- 检测环境的描述；

- j) 检测结果如有需要注明其测量不确定度的说明；
 - k) 检测报告签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
 - l) 检测结果仅对来样有效的声明；
 - m) 未经实验室书面批准，不得部分复制检测报告的声明。
- 检测原始记录格式见附录 A，检测报告内页格式见附录 B。

9 复测时间

使用单位根据检测需求，根据实际情况确定。

附录A

车 内 空 气 测 试 记 录 格 式

样品名称及型号：
样品状态：
检测类别：
试验开始时间：

委托单位：
报告编号：
环境条件：温度： ℃ 湿度： %RH
试验结束时间：

检测主要步骤及测试数据

烃类标准曲线测定	序号	1	2	3	4	5	6	7		
	标准溶液加入体积（μL）									
	标注加入量（ng）									
标准溶液系列名称及编号	TVOC 混标批号：			配制日期				配置人：		
				校准曲线试验日期						
编号	项目	曲线方程	相关系数 r	验证样品批号：		空白管	样品 01		样品 02	
				校核值（ng）	实测值	峰面积	峰面积	测试结果（ng）	峰面积	测试结果（ng）
1	邻二甲苯									
	间二甲苯									
	对二甲苯									

2	甲苯									
3	丙二醇甲醚 醋酸酯									
4	乙酸正丁酯									
5	乙苯									
6	八甲基环四 硅氧烷									
7	苯乙烯									
8	1, 2, 3, -三甲 苯									
9	苯									
10	乙酸乙酯									
11	十甲基环五 硅氧烷									
12	甲基丙烯酸 甲酯									
13	正丁醇									
14	正十四烷									
15	丙二醇甲醚									
16	十二烷									
17	正己烷									
18	长叶烯									
19	二乙二醇丁 醚									
20	正十三烷									
21	丁酮肟									
22	邻苯二甲酸 二甲酯									

实际采样 体积 V(L)	_____		
标准采样 体积 V ₀ (L)	_____		
测试结果 G (μ g/m ³)	_____		
平均值 (μ g/m ³)	_____		

醛酮准 曲线测 定	序号	1	2	3	4	5	6	7		
	标准溶液加入体积 （ μ L）									
	标注加入量（ng）									
标准溶 液系列 名称及 编号	丁酮标准样品 批号：			配制日期				配置人：		
				校准曲线 试验日期						
编号	项目	曲线方程	相关系数 r	验证样品 批号：		空白管	样品 01		样品 02	
				校核值 （ng）	实测值	峰面积	峰面积	测试结果 （ng）	峰面积	测试结果 （ng）
1	丁酮									
实际采样 体积 V(L)				-----						
标准采样 体积 V ₀ (L)				-----						
测试结果 G （ μ g/m ³ ）				-----						
平均值（ μ g/m ³ ）				-----						

<div>G=(m₁-m₂)/V₀</div>			式中： G：样件散发量，μg/m ³ ； m ₁ ：测试样件的烃类（醛类）浓度，单位ng； m ₂ ：测试的空白浓度值，单位ng； V ₀ ：采集气体体积（转换至标准状态下），单位L。	
主要 仪器 设备	名 称	编 号	名称	编号
	TDS 热脱附装置		气相色谱质谱联用仪	
	Tenax-TA 管老化仪		高效液相色谱	
检测 方法				

校核：

主检：

附录B

测试证书（报告）内页参考格式

样品名称：

编号：

采样日期：

现场采样环境条件：

项目	采集阶段
温度（℃）	
大气压力(KPa)	

技术要求：

采样方法	TVOC： Tenax 管；丁酮： DNPH 管
采样速度/时间	TVOC： 速度： 时间 ； 丁酮： 速度： 时间 ；

检测结果：

检测项目	测试结果（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

附录C

轨道车内空气检测结果不确定度评定示例

C.1 轨道车内空气检测结果不确定度评定示例

C.1.1 Tenax 管捕集物质数学模型

$$C_T = \frac{(A_f - A_b)C_s}{A_s V} \times \frac{T}{T_0} \quad (\text{C.1})$$

式中：

C_T ——标准状态下分析样品的质量浓度， mg/m^3 ；

A_f ——样品管中目标物质的峰面积；

A_b ——空白管中目标物质的峰面积；

A_s ——标准物质中目标物质的峰面积；

C_s ——标液中目标物质的质量， μg ；

V ——样品采集气体体积， L ；

T_0 ——标准状态下的热力学温度， 273.15 K ；

T ——采样时的热力学温度， K ；

一般情况下空白 A_b 低于方法检出限，温度换算为常数，故省略。设 $\frac{A_s}{C_s}$ 为系数 K 即公式为：

$$C_T = \frac{A_f}{KV} \quad (\text{C.2})$$

C.1.2 DNPH 管捕集物质数学模型

$$C_D = \frac{(A_f - A_b)C_s V_e}{A_s V} \times \frac{T}{T_0} \quad (\text{C.3})$$

式中：

C_D ——标准状态下分析样品的质量浓度， mg/m^3 ；

A_f ——样品管中目标物质的峰面积;

A_b ——空白管中目标物质的峰面积;

A_s ——标准物质中目标物质的峰面积;

C_s ——标液中目标物质的质量浓度, ug/mL;

V_e —— DNPH 管洗脱体积, mL;

V ——样品采集气体体积, L;

T_0 ——标准状态下的热力学温度, 273.15K;

T ——采样时的热力学温度, K;

一般情况下空白 A_b 低于方法检出限, 温度换算为常数, 故省略。设 $\frac{A_s}{C_s}$ 为系数 K 即

公式为:

$$C_D = \frac{A_f V_e}{KV} \quad (C.4)$$

C. 1. 3 测量不确定度来源

表 C. 1 标准不确定度分量一览表

来源	代号	备注
重复性	$u_{rel}(A)$	重复性带来的相对不确定度
采样体积	$u_{rel}(V_1)$	采样时由皂膜流量计带来的不确定度
洗脱体积	$u_{rel}(V_2)$	洗脱 DNPH 管时带来的不确定度
校准曲线	$u_{rel}(K)$	$u_{rel}(K_{std})$ 由标准物质带来的相对不确定度
		$u_{rel}(K_{cal})$ 由配制标准物质带来的相对不确定度
		$u_{rel}(K_{pred})$ 由线性拟合带来的相对不确定度

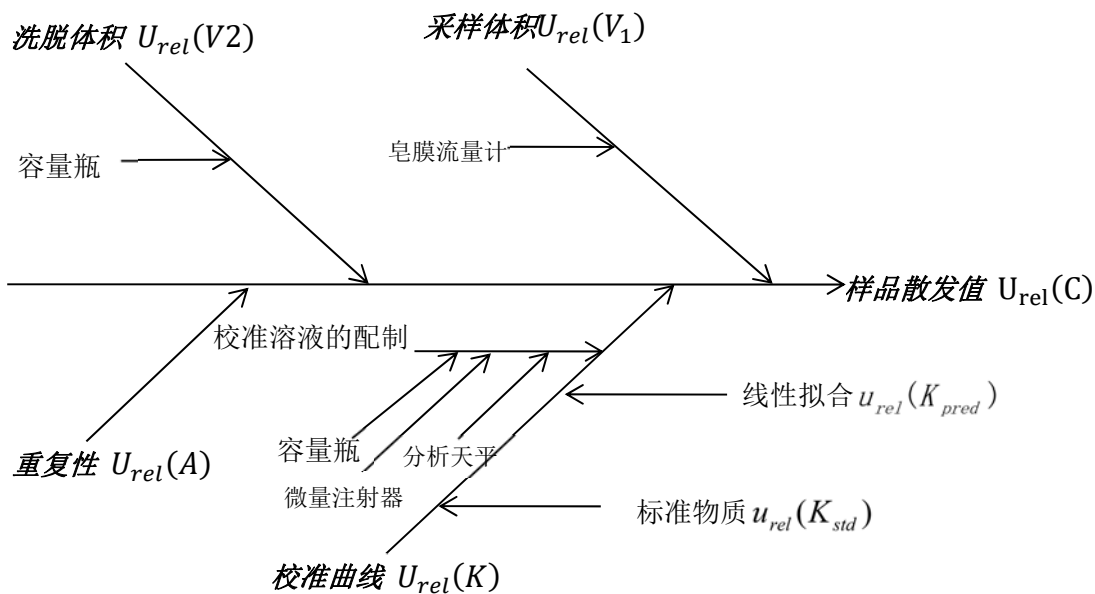


图 C.1 不确定度分量鱼刺图

C. 1. 4 输入量标准不确定度的评定

C. 1. 4. 1 重复性 $u_{rel}(A)$

对样品管进行空白加标实验，平行测试 10 次，A 类标准不确定度如表 C. 2。

表 C. 2 重复性相对不确定度

化合物	平均值	$S(x)$	$u(A) / \%$	$u_{rel}(A) / \%$
正己烷	502.571	5.586	176.63	0.35
乙酸乙酯	501.808	3.558	112.51	0.22
正丁醇	497.020	1.200	37.93	0.08
苯	500.058	2.995	94.71	0.19
丙二醇甲醚	498.835	2.265	71.61	0.14
甲基丙烯酸甲酯	500.861	2.497	78.96	0.16
甲苯	500.680	2.600	82.21	0.16
丁酮肟	499.940	4.492	142.03	0.28
乙酸正丁酯	499.715	3.216	101.69	0.20
乙苯	497.916	2.880	91.09	0.18
丙二醇甲醚醋酸酯	498.636	3.485	110.21	0.22
间,对二甲苯	1002.320	2.781	87.95	0.09
苯乙烯	498.263	3.373	106.65	0.21
邻二甲苯	501.133	2.296	72.60	0.14
八甲基环四硅氧烷	498.129	2.387	75.48	0.15
1,2,3,-三甲苯	498.939	2.235	70.69	0.14
十甲基环五硅氧烷	500.004	2.864	90.57	0.18
二乙二醇丁醚	497.718	3.563	112.66	0.23
正十二烷	499.873	3.068	97.01	0.19
正十三烷	499.320	2.899	91.68	0.18
正十四烷	500.976	3.758	118.85	0.24
长叶烯	499.752	3.240	102.46	0.21

邻苯二甲酸二甲酯	500.804	2.086	65.96	0.13
丁酮	0.506	0.0044	0.14	0.28

C.1.4.2 采样体积 $u_{rel}(V_1)$

查看皂膜流量计的校准证书, $U_{rel}=0.19\%$, $k=2$, 即 $U_{rel}(V_1)=0.095\%$

C.1.4.3 洗脱体积 $u_{rel}(V_2)$

使用乙腈对醛酮捕集管进行洗脱, 定容至 5 mL 容量瓶, 容量瓶引入的不确定度见表 13, $U_{rel}(V_2)=0.16\%$ 。

表 C.3 洗脱用容量瓶引入的不确定度

洗脱体积	级别	容量 (mL)	a(最大允差)	k (三角分布)	$U(V_2)$	$U_{rel}(V_2)$
	A 级	5	0.020	$\sqrt{6}$	0.0082	0.16%

C.1.4.4 校准曲线 $u_{rel}(K)$ 1) 标准物质 $u_{rel}(K_{std})$

查标准物质证书, 标准物质相对不确定度如下表

表 C.4 标准物质相对不确定度

化合物	浓度/ %	$U(k_{std})$ / %	K (均匀分布)	$u(k_{std})$	$u_{rel}(k_{std})$
正己烷	98.30%	2.00%	2	1.00%	1.02%
乙酸乙酯	99.80%	2.00%	2	1.00%	1.00%
正丁醇	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
苯	99.90%	0.40%	2	0.20%	0.20%
丙二醇甲醚	99.80%	1.00%	2	0.50%	0.50%
甲基丙烯酸甲酯	99.80%	2.00%	2	1.00%	1.00%
甲苯	2001.80	3.00%	2	1.50%	0.00%
丁酮肟	99.90%	0.50%	2	0.25%	0.25%
乙酸正丁酯	99.80%	2.00%	2	1.00%	1.00%
乙苯	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
丙二醇甲醚醋酸酯	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
间二甲苯	99.70%	2.00%	2	1.00%	1.42%
对二甲苯	99.80%	2.00%	2	1.00%	
苯乙烯	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
邻二甲苯	99.40%	2.00%	2	1.00%	1.01%
八甲基环四硅氧烷	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
1,2,3,-三甲苯	85.10%	5.00%	2	2.50%	2.94%
十甲基环五硅氧烷	99.90%	2.00%	2	1.00%	1.00%
二乙二醇丁醚	99.50%	2.00%	2	1.00%	1.01%
正十二烷	99.70%	2.00%	2	1.00%	1.00%
正十三烷	99.00%	2.00%	2	1.00%	1.01%
正十四烷	99.30%	2.00%	2	1.00%	1.01%

长叶烯	91.50%	0.80%	2	0.40%	0.44%
邻苯二甲酸二甲酯	99.40%	2.00%	2	1.00%	1.01%
丁酮	15.08	0.13	$\sqrt{3}$	7.51%	0.50%

2) 标准物质配制 $u_{rel}(K_{cal})$

使用分析天平称取标准物质，配制成标准储备液，再用微量注射器移取标准储备液配制混标，使用容量瓶定容，计算分析天平、微量注射器和容量瓶引入的不确定度见表 15(a)/(b)。

表 C.5 气相分析物标液制备及分析进样引入的相对不确定度

项目	容量瓶（A 级） （单位：mL）		微量注射器 （单位：μL）			分析天平 （单位：g）
量程	1	10	10	100	500	5
a	0.01	0.02	0.0015	0.01	1	0.0005
K	√ 6		2	2	2	√ 3
标准不确定度	0.41%	0.82%	0.08%	0.50%	50.00%	0.03%
使用次数	35	2	38	49	35	46
合成标准不确定度	2.42%	1.15%	0.46%	3.50%	295.80%	0.20%
相对不确定度	2.42%	0.12%	0.05%	0.04%	0.59%	0.04%
u _{rel} (kcal)	2.49%					

注：

1. 微量注射器 100 μL 在标液配制时使用 49 次，微量注射器 500 μL 在标液配制时使用 35 次；
2. 微量注射器 10 μL 在标液配制时使用 26 次，分析进样时使用 12 次；
3. 分析天平在标液配置中使用 46 次，包含空盘和毛重；
4. a（置信区间的半宽度）；容量瓶取最大允差，微量注射器取校准不确定度，分析天平取最大允差；
5. K（包含因子）；容量瓶选择三角分布，微量注射器选择置信概率 95%，分析天平选择矩形分布；
6. 容量瓶最大允差来源于 JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程，微量注射器校准不确定度来源于校准证书，分析天平最大允差来源于校准证书。

表 C.6 液相分析物标液制备及分析进样引入的相对不确定度

项目	容量瓶 (A 级) (单位: mL)	微量注射器 (单位: μL)		
量程	2	10	100	1000
a	0.015	0.0015	0.01	0.0035
K	$\sqrt{6}$	2	2	2
标准不确定度	0.61%	0.08%	0.50%	0.18%
使用次数	7	2	2	3
合成标准不确定度	1.62%	0.11%	0.71%	0.30%
相对不确定度	0.81%	0.01%	0.01%	0.0003%
$u_{rel}(\text{kcal})$	0.81%			

注：

1. 微量注射器 100 μL 在标液配制时使用 2 次，微量注射器 1000 μL 在标液配制时使用 2 次；
2. 微量注射器 10 μL 在标液配制时使用 2 次；
4. a （置信区间的半宽度）；容量瓶取最大允差，微量注射器取校准不确定度；
5. K （包含因子）；容量瓶选择三角分布，微量注射器选择置信概率 95%；
6. 容量瓶最大允差来源于 JJG196-2006 常用玻璃量器检定规程，微量注射器校准不确定度来源于校准证书。

3) 线性拟合 $u_{\text{rel}}(K_{\text{pred}})$

使用ATD-GCMS、HPLC分别对所制备的挥发性有机物标准管、醛酮类化合物标准溶液分别分析3次。设定校准曲线强制过原点进行拟合，得到标准工作曲线的线性回归方程 $y=ax$ (a 为斜率)和方程的线性系数关系；对样品溶液进行2次测定，通过拟合方程求得平均浓度 C_0 ，则由最小二乘法拟合标准工作曲线所引入的标准不确定度详见表C.7。数学模型如下：

$$u(K_{\text{pred}}) = \frac{S}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}} \quad (\text{C.5})$$

$$u_{\text{rel}}(K_{\text{pred}}) = \frac{u(K_{\text{pred}})}{C_0} \quad (\text{C.6})$$

$$\text{其中 } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (b + a \times c_i)]^2}{n - 2}}, \quad \bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n}$$

p ——2（被测溶液测量次数）；

C_0 ——测量溶液浓度；

n ——标准溶液总共测试次数；

A_i ——第 i 次实验的吸光度或响应值；

b ——截距；

C_i ——第 i 次标准溶液的浓度；

a ——斜率；

S ——回归曲线的标准偏差，即残差的标准

偏差；

表 C.7 工作曲线拟合引入的相对不确定度

化合物	2 次样品响应值		p	n	B_0	B_1	C_0	S	S_{xx}	$u(k_{\text{pred}})$	$u_{\text{rel}}(k_{\text{pred}})$
正己烷	292697	294386	2	18	0	583	504	8833	2802083	11.38	2.26%
乙酸乙酯	475481	482287	2	18	0	938	505	9294	2802083	7.44	1.47%
正丁醇	184357	184223	2	18	0	370	499	2950	2802083	5.99	1.20%
苯	769562	771161	2	18	0	1540	499	9221	2802083	4.50	0.90%
丙二醇甲醚	445241	451667	2	18	0	900	498	6648	2802083	5.55	1.11%

甲基丙烯酸甲酯	231610	231095	2	18	0	466	498	4838	2802083	7.80	1.57%
甲苯	805058	800619	2	18	0	1605	502	9729	2802083	4.55	0.91%
丁酮肟	196680	195851	2	18	0	383	506	1488 1	2802083	29.1 4	5.76%
乙酸正丁酯	403424	398872	2	18	0	799	503	4712	2802083	4.43	0.88%
乙苯	1026521	1029312	2	18	0	2074	495	9092	2802083	3.29	0.67%
丙二醇甲醚醋酸酯	458471	453731	2	18	0	912	499	7620	2802083	6.27	1.26%
间,对二甲苯	1479344	1479224	2	18	0	2956	1001	1753 9	2802083	4.59	0.46%
苯乙烯	605572	611316	2	18	0	1221	496	1509 5	2802083	9.29	1.87%
邻二甲苯	794629	789316	2	18	0	1585	499	8326	2802083	3.95	0.79%
八甲基环四硅氧烷	1143491	1136645	2	18	0	2302	499	2183 1	2802083	7.12	1.43%
1,2,3,-三甲苯	838864	844811	2	18	0	1683	500	1237 2	2802083	5.52	1.10%
十甲基环五硅氧烷	472881	471506	2	18	0	950	498	8233	2802083	6.51	1.31%
二乙二醇丁醚	166502	168458	2	18	0	335	499	9012	2802083	20.1 8	4.04%
正十二烷	462124	454774	2	18	0	916	499	4444	2802083	3.64	0.73%
正十三烷	451273	443948	2	18	0	901	499	8057	2802083	6.72	1.35%
正十四烷	485639	484271	2	18	0	964	505	8207	2802083	6.39	1.26%
长叶烯	156309	156012	2	18	0	312	498	2039	2802083	4.90	0.98%
邻苯二甲酸二甲酯	829834	834526	2	18	0	1672	499	1259 6	2802083	5.66	1.13%
丁酮	160078	161931	2	24	0	3213 15	1	2710	14	0.00 63	1.25%

4) 校准曲线 $U_{\text{rel}}(K)$

表 C.8 校准曲线引入的不确定度

化合物	$u_{\text{rel}}(k_{\text{std}})$	$u_{\text{rel}}(k_{\text{cal}})$	$u_{\text{rel}}(k_{\text{pred}})$	$u_{\text{rel}}(k)$
正己烷	1.02%	2.49%	2.26%	3.51%
乙酸乙酯	1.00%	2.49%	1.47%	3.06%
正丁醇	1.00%	2.49%	1.20%	2.94%
苯	0.20%	2.49%	0.90%	2.66%
丙二醇甲醚	0.50%	2.49%	1.11%	2.77%
甲基丙烯酸甲酯	1.00%	2.49%	1.57%	3.11%
甲苯	0.00%	2.49%	0.91%	2.65%
丁酮肟	0.25%	2.49%	5.76%	6.28%
乙酸正丁酯	1.00%	2.49%	0.88%	2.82%
乙苯	1.00%	2.49%	0.67%	2.77%
丙二醇甲醚醋酸酯	1.00%	2.49%	1.26%	2.96%
间,对二甲苯	1.42%	2.49%	0.46%	2.90%
苯乙烯	1.00%	2.49%	1.87%	3.27%
邻二甲苯	1.01%	2.49%	0.79%	2.80%

八甲基环四硅氧烷	1.00%	2.49%	1.43%	3.04%
1,2,3,-三甲苯	2.94%	2.49%	1.10%	4.01%
十甲基环五硅氧烷	1.00%	2.49%	1.31%	2.99%
二乙二醇丁醚	1.01%	2.49%	4.04%	4.85%
正十二烷	1.00%	2.49%	0.73%	2.78%
正十三烷	1.01%	2.49%	1.35%	3.01%
正十四烷	1.01%	2.49%	1.26%	2.97%
长叶烯	0.44%	2.49%	0.98%	2.71%
邻苯二甲酸二甲酯	1.01%	2.49%	1.13%	2.92%
丁酮	0.50%	0.81%	1.25%	1.57%

C.1.5 相对不确定度合成

汇总不确定度分量，计算相对扩展不确定度见表C.9，

表 C.9 相对扩展不确定计算结果

项目	各分量相对不确定度				合成相对不确定度	包含因子 (置信概率 95%)	相对扩展不确定度
化合物	$u_{rel}(A)$	$u_{rel}(V_1)$	$u_{rel}(V_2)$	$u_{rel}(k)$	u_{rel}	K	U
正己烷	0.35%	0.095%	/	3.51%	3.53%	2	7.1%
乙酸乙酯	0.22%	0.095%	/	3.06%	3.07%	2	6.1%
正丁醇	0.08%	0.095%	/	2.94%	2.94%	2	5.9%
苯	0.19%	0.095%	/	2.66%	2.66%	2	5.3%
丙二醇甲醚	0.14%	0.095%	/	2.77%	2.78%	2	5.6%
甲基丙烯酸甲酯	0.16%	0.095%	/	3.11%	3.11%	2	6.2%
甲苯	0.16%	0.095%	/	2.65%	2.66%	2	5.3%
丁酮肟	0.28%	0.095%	/	6.28%	6.29%	2	12.6%
乙酸正丁酯	0.20%	0.095%	/	2.82%	2.83%	2	5.7%
乙苯	0.18%	0.095%	/	2.77%	2.77%	2	5.5%
丙二醇甲醚醋酸酯	0.22%	0.095%	/	2.96%	2.97%	2	5.9%
间,对二甲苯	0.09%	0.095%	/	2.90%	2.90%	2	5.8%
苯乙烯	0.21%	0.095%	/	3.27%	3.28%	2	6.6%
邻二甲苯	0.14%	0.095%	/	2.80%	2.81%	2	5.6%
八甲基环四硅氧烷	0.15%	0.095%	/	3.04%	3.05%	2	6.1%
1,2,3,-三甲苯	0.14%	0.095%	/	4.01%	4.01%	2	8.0%
十甲基环五硅氧烷	0.18%	0.095%	/	2.99%	2.99%	2	6.0%
二乙二醇丁醚	0.23%	0.095%	/	4.85%	4.86%	2	9.7%
正十二烷	0.19%	0.095%	/	2.78%	2.79%	2	5.6%
正十三烷	0.18%	0.095%	/	3.01%	3.01%	2	6.0%
正十四烷	0.24%	0.095%	/	2.97%	2.98%	2	6.0%
长叶烯	0.21%	0.095%	/	2.71%	2.72%	2	5.4%
邻苯二甲酸二甲酯	0.13%	0.095%	/	2.92%	2.92%	2	5.8%
丁酮	0.28%	0.095%	0.16%	1.57%	1.61%	2	3.2%

C.2 测试方法不确定度的影响因素分析

根据表 C.9 绘制不确定度影响因素柱状图，详见图 C.2，从图中可以看出：本实验室的不确定度主要来源于校准曲线。根据表 C.8 绘制校准曲线引入的不确定度分量柱状图，详见图 C.3。

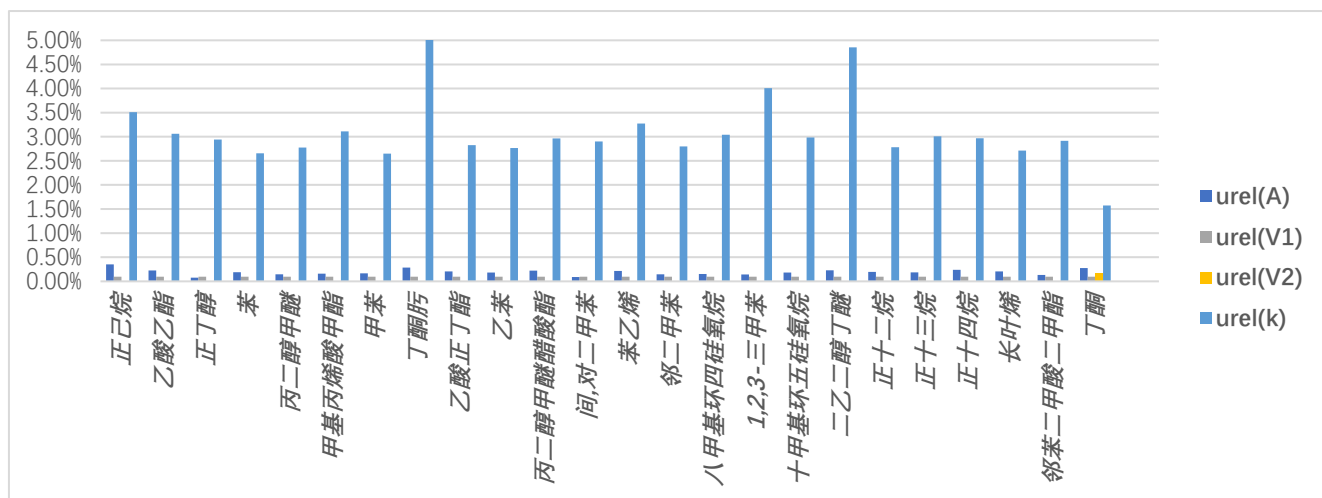


图 C.2 测量结果不确定度的影响因素分析

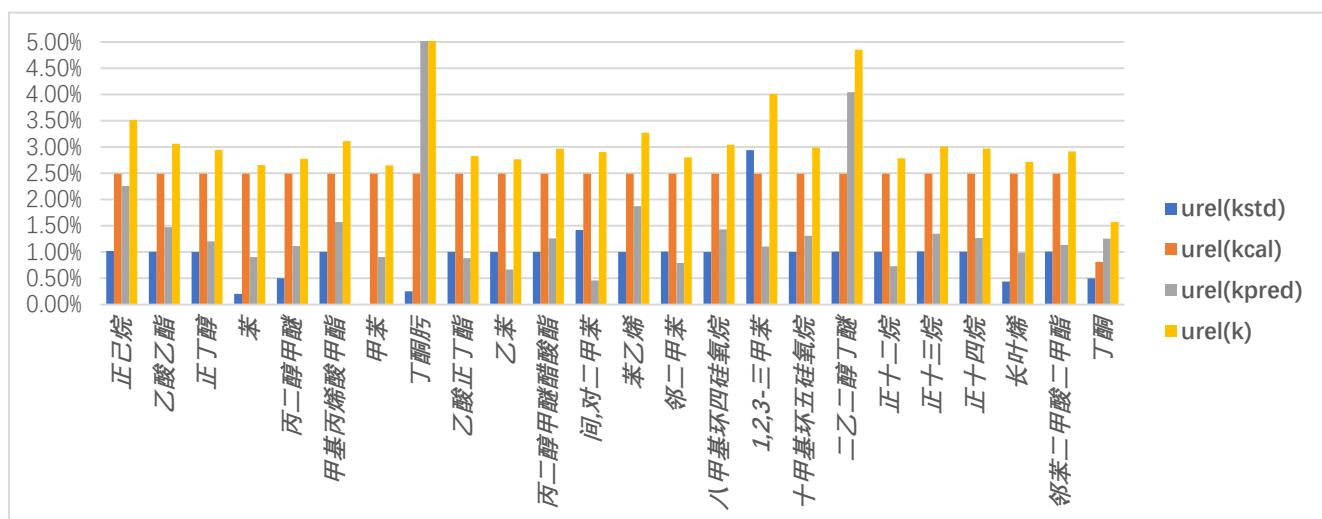


图 C.3 校准曲线不确定度分量的比较

根据上图，测定的不确定度影响因素主要来自于校准曲线的配制和线性拟合。实际工作中，控制影响较大的分量，以提高测量结果的准确性。此外现场环境的温湿度对车辆内部材料/部件有机物散发量的影响函数未知，由环境因素带来的不确定度较难确定，故试验中应该严格控制温湿度在标准要求的范围之内。同时，由于车辆状态差异较大，均一性较难控制，本规范的不确定度计算仅为在方法确认的实验过程中涉及到的数据进行评估。