



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF xxxx—202x

固定污染源废气氨在线监测系统校准规范

Calibration Specification for Ammonia Continuous Emission Monitoring

Systems of Stationary Source

(征求意见稿)

202x—xx—xx 发布

202x—xx—xx 实施

国家市场监督管理总局 发布

固定污染源废气氨在线监测系统

校准规范

JJF xxx—202x

Calibration Specification for Ammonia

Continuous Emission Monitoring Systems of Stationary Source

归口单位：全国生态环境监管专用计量技术委员会

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

中国环境监测总站

参加起草单位：山东省生态环境监测中心

杭州谱育科技发展有限公司

安荣信科技（北京）股份有限公司

本规范委托全国生态环境监管专用计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

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	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	4
6.4 系统响应时间	4
6.5 漂移	4
8 校准结果表达	6
8.1 校准结果处理	6
8.2 校准结果的测量不确定度	6
9 复校时间间隔	6
附录 A	7
附录 B	9
附录 C	10

引 言

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》、JJF1071-2010《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。校准方法及计量特性等主要参考了JJG 1105《氨气分析仪计量检定规程》、HJ 76《固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放在线监测系统技术要求及检测方法》和HJ 1330《固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法》。

本规范为首次发布。

固定污染源废气氨在线监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于测量范围（0～30）mg/m³固定污染源废气氨在线监测系统的校准。其他量程的仪器可参照本规范执行。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJG 1105-2015 氨气分析仪计量检定规程

HJ 76-2017 固定污染源烟气（SO₂、NO_x、颗粒物）排放在线监测系统技术要求及检测方法

HJ 1330-2023 固定污染源废气 氨和氯化氢的测定 便携式傅立叶变换红外光谱法

DB 41/T 2199-2021 固定污染源废气 氨排放在线监测技术规范

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

固定污染源废气氨在线监测系统（下文简称“监测系统”）主要用于固定污染源废气中氨浓度监测。监测原理主要为可调谐半导体激光吸收光谱法（TDLAS）和傅里叶变换红外光谱法等，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。



图1 结构示意图

4 计量特性

4.1 系统常规计量特性

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	±2.5%FS
重复性	≤2%
系统响应时间	≤300 s

零点漂移	$\pm 2.5\%FS/4h$
量程漂移	$\pm 2.5\%FS/4h$

4.2 系统抗干扰能力计量特性

湿度干扰误差	$\pm 2.5\%FS$
实际烟气干扰误差	$> 10 \text{ mg/m}^3 \sim \leq 30 \text{ mg/m}^3$ ，相对误差： $\pm 35\%$ ； $\leq 10 \text{ mg/m}^3$ ，绝对误差： $\pm 4 \text{ mg/m}^3$
注：以上指标不适用于合格判别，仅供参考。 本规范中氨气体浓度均为标准状态下的气体浓度。	

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(0 \sim 40) ^\circ\text{C}$ ；

5.1.2 环境湿度： $\leq 85\%RH$ 。

5.1.3 大气压： $(80 \sim 106) \text{ kPa}$ 。

5.1.4 供电电源： $(220 \pm 22) \text{ V}$ ， $(50 \pm 0.5) \text{ Hz}$ 。

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 气体标准物质

国家计量行政部门批准的有证氮中氨或空气中氨气体标准物质， $U_{\text{rel}} \leq 2.0\%$ ($k=2$)。

5.2.2 零点气体

采用纯度不小于 99.999%的氮气。

5.2.3 电子秒表

最大允许误差 $\pm 0.10\text{s/h}$ 。

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 级。

5.2.5 稀释装置

用于稀释高浓度气体标准物质的装置，最大稀释误差不超过 $\pm 1.5\%$ ，稀释后气体含量的相对扩展不确定度应满足 5.2.1 的要求。稀释比能够满足校准需求，稀释装置管路

应经过惰性化。稀释装置具有湿度控制功能，加湿范围：含湿量 5%~60%，含湿量最大允许误差（相对误差）：±10%；装置输出的加湿标气的温度应大于加湿标气对应露点温度，且保证标气加湿后不会出现冷凝。

5.2.6 便携式氨气分析仪

最大允许误差：±2.5% FS。该仪器在“6.3.2 实际烟气干扰误差”中用作参考仪器，测量范围与被校仪器保持一致。

5.2.7 温湿度传感器

用于测定加湿稀释后标准气体的温度和相对湿度，温度测量最大允许误差±0.2℃；相对湿度测量最大允许误差：±4% RH。

5.2.8 减压阀和气体管路

应使用不与标准气体反应且不易吸附的材质，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，检查被校系统，保证系统处于正常工作状态。

6.2 系统常规计量特性校准

在系统进行示值误差、重复性、系统响应时间、零点漂移和量程漂移等校准项目时，零点气体和气体标准物质须与样品气体通过的路径一致，即零点气体和气体标准物质均应通过仪器的预设标气传输管线输送至采样探头，再由样气传输管线经过样品处理后进入测量系统进行分析。

6.2.1 示值误差

仪器量程校准后，依次通入低浓度（20%~30%）满量程值、中浓度（50%~60%）满量程值和高浓度（80%~100%）满量程值的标准气体；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。

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

式中：

ΔC — 示值误差，%；

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

C_s — 通入仪器气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ；

R — 满量程, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

6.2.2 重复性

通入零点气体, 待仪器稳定后, 通入标准气体, 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。

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

式中:

S_r — 相对标准偏差, %;

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

C_i — 通入仪器气体标准物质的浓度值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

n — 测量次数, $n=6$ 。

6.2.3 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, 通入浓度为测量范围上限 80% 的标准气体, 记录仪器稳定后的示值, 停止通气, 通入零点气体让仪器回到零点。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。

6.2.4 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。每隔 1h 重复测量一次零点气体和标准气体, 连续测量 4h, 同时记录仪器显示值 C_{zi} 和 C_{si} 。按式 (3) 和 (4) 计算零点漂移 Δ_{zi} 和量程漂移 Δ_{si} , 取绝对值最大的值作为仪器的零点漂移和量程漂移。

$$\Delta_{zi} = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

按式 (5) 计算量程漂移 Δ_{si} , 取绝对值最大的 Δ_{si} 作为仪器的量程漂移。

$$\Delta_{si} = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (4)$$

6.3 系统抗干扰能力计量特性测试

6.3.1 湿度干扰误差

通入浓度约为 80%量程的干燥标准气体,待测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值;然后通入相对湿度为 $(50 \pm 10) \% \text{ RH}$ 、温度为 $(15 \sim 35) ^\circ \text{C}$ 的同样浓度标准气体,测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值。按公式 (6) 计算湿度干扰误差。

$$\Delta_w = \frac{\overline{C_w} - \overline{C_d}}{R} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

Δ_w — 湿度干扰误差, %;

$\overline{C_w}$ — 60%RH 的标准气体条件下,待测仪器的 3 次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

$\overline{C_d}$ — 干燥气体条件下,待测仪器的3次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

6.3.2 实际烟气干扰误差

将参考仪器按照HJ76或HJ1330及说明书的要求放置在现场操作平台,连通管路,开机并预热稳定。在工况条件相对稳定的情况下,参考仪器进行气密性检查及校准后开展测量,在互不影响测量的前提下,参考仪器测量断面应尽可能靠近系统测量断面。待参考仪器稳定后,按分钟保存数据,取至少连续5 min~15 min测定数据的平均值作为一次测定值,并记录参考仪器测量的起止时间;从参考仪器开始记录数据起,同时记录被校准系统在相同测量时段内数据,取平均值作为该时间段被校准系统的测量值。断开气路连接,使烟气分析仪回零后,重复上述步骤测量6次。

当参考仪器测定氨气浓度均值在 10 mg/m^3 及以下时,使用公式 (7) 计算示值误差。

当参考仪器测定氨气浓度均值在 10 mg/m^3 以上时,使用公式 (8) 计算示值误差。

$$\Delta_1 = \frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - C_{si})}{6} \times 100\% \quad (7)$$

$$\Delta_2 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{(C_i - C_{si})}{C_{si}} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

Δ_1 —氨气浓度在 10 mg/m^3 及以下范围示值误差, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

Δ_2 —氨气浓度在 10 mg/m^3 以上范围示值误差, %;

C_{si} —第 i 次参考仪器测量值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

C_i —第 i 次被校系统测量值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

8 校准结果表达

8.1 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。

8.2 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。

9 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

固定污染源废气（NH₃）在线监测系统校准原始记录格式

校准地点		环境温度及相对湿度	26℃，48%RH	
仪器名称		技术依据		
仪器型号		校准日期		
出厂编号		校准员		
制造厂		核验员		
主要测量设备				
计量标准器名称	测量范围	证书号/有效期	溯源单位	准确度等级/最大允许误差/不确定度

1. 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 %或μmol/mol
		1	2	3		

2. 重复性

气体	测量值(μmol/mol)						重复性 %
	1	2	3	4	5	6	

3. 响应时间

气体	响应时间 (s)			平均值 (s)
	1	2	3	

4. 漂移

气体	测量值(μmol/mol)	零点漂移

	0h	1h	2h	3h	4h	%FS
气体	测量值($\mu\text{mol/mol}$)					量程漂移 %FS
	0h	1h	2h	3h	4h	

7.湿度干扰误差

组分	测量值($\mu\text{mol/mol}$)			平均值 $\mu\text{mol/mol}$	误差 %FS
	1	2	3		
干气					
湿气					

8.实际烟气干扰误差

序号	测量时间		参比方法 ($\mu\text{mol/mol}$)	CEMS 法 ($\mu\text{mol/mol}$)	数据对误差 ($\mu\text{mol/mol}$)
1					
2					
3					
4					
5					
6					

本次示值误差测量结果的扩展不确定度为：_____

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	
实际烟气干扰误差	

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)060829 氮中氨气体标准物质，相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2.0\%$ ($k=2$)。
- 1.4 被校仪器：固定污染源废气 (NH₃) 在线监测系统。

2 不确定度评定分析

2.1 测量模型

示值误差测量模型：

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

式中：

ΔC — 示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ；

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

C_s — 通入仪器气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

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：

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \frac{2.0\%}{2} \quad (2)$$

对于量程范围 (0~30) $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器：

校准点 6.01 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s)=0.06 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 15.03 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s)=0.15 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 24.01 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s)=0.24 \mu\text{mol/mol}$ 。

2.3.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{C})$

对被校仪器依次通入浓度为 6.01 $\mu\text{mol/mol}$ 、15.03 $\mu\text{mol/mol}$ 、24.01 $\mu\text{mol/mol}$ 的氨气体标准物质，重复测量 6 次。具体测量结果见表 1。

表 1 各校准点测量结果

气体标准物质浓度值 mg/m^3	仪器示值($\mu\text{mol/mol}$)					
	1	2	3	4	5	6
6.01	6.01	6.05	6.14	6.07	6.02	6.11
15.03	15.05	14.98	15.03	15.01	15.12	14.95
24.01	24.01	23.95	23.91	24.06	24.04	23.97

各校准点分别按式 (3) 计算实验标准偏差 s_r ，各校准点相应的标准不确定度 $u(\bar{C})$ 按式 (4) 计算。

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{6 - 1}} \times 100\% \quad (3)$$

$$u(\bar{C}) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} = \frac{s_r}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

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 $n = 3$ 。

各校准点的实验标准偏差 s_r 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的计算结果见表 2。

表 2 各校准点的实验标准偏差 s_r 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的计算结果

气体标准物质浓度值 C_i $\mu\text{mol/mol}$	s_r $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{C})$ $\mu\text{mol/mol}$
6.01	0.058	0.034
15.03	0.052	0.030
24.01	0.068	0.039

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（5）计算：

$$u_c^2(\Delta C) = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}}\right)^2 u^2(\bar{C}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s}\right)^2 u^2(C_s) \quad (5)$$

则：

$$u_c^2(\Delta C) = u^2(C_s) + u^2(\bar{C}) \quad (6)$$

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 3。

表 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 $\mu\text{mol/mol}$	标准不确定度分量符号	标准不确定度 $\mu\text{mol/mol}$
气体标准物质引入的标准不确定度	6.01	$u(C_s)$	0.06
	15.03		0.015
	24.01		0.24
测量重复性引入的标准不确定度	6.01	$u(\bar{C})$	0.034
	15.03		0.030
	24.01		0.039

2.4.3 合成标准不确定度计算

根据式（6），合成标准不确定度按式（7）计算：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{u^2(C_s) + u^2(\bar{C})} \quad (7)$$

对于量程范围（0~30） $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器：

校准点 6.01 $\mu\text{mol/mol}$ ： $u_{c1}=0.07 \mu\text{mol/mol}$ ；

校准点 15.03 $\mu\text{mol/mol}$ ： $u_{c2}=0.15 \mu\text{mol/mol}$ ；

校准点 24.01 $\mu\text{mol/mol}$ ： $u_{c3}=0.24 \mu\text{mol/mol}$ 。

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（8）计算：

$$U = k \times u_c(\Delta C) \quad (8)$$

对于量程范围（0~30） $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器，扩展不确定度为：

校准点 6.01 $\mu\text{mol/mol}$ ： $U_1=0.2\mu\text{mol/mol}, k=2$ ；

校准点 15.03 $\mu\text{mol/mol}$: $U_2=0.3\mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 24.01 $\mu\text{mol/mol}$: $U_3=0.5\mu\text{mol/mol}$, $k=2$ 。

对于量程范围（0~30） $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器，相对扩展不确定度为：

校准点 6.01 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{r1}=0.7\%$, $k=2$;

校准点 15.03 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{r2}=1.0\%$, $k=2$;

校准点 24.01 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{r3}=1.7\%$, $k=2$ 。
