

**JJF**

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF xxx-xxxx

大气挥发性有机物监测仪器在线校准规范

Calibration Specification for Volatile organic compounds of Ambient Air online

Monitoring Instruments

(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

# 大气挥发性有机物监测仪器在线校准规范

Calibration Specification for Volatile organic compounds of

Ambient Air online Monitoring Instruments

---

**JJF xxx-xxxx**

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：

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

上海莱帝科技有限公司

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：

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）

戚家举（上海莱帝科技有限公司）

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 .....	(III)
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 误差.....	(4)
5.3 重复性.....	(5)
6 校准结果表达.....	(6)
7 复校时间间隔.....	(6)
附录 A 大气挥发性有机物监测仪器校准原始记录.....	(7)
附录 B 校准证书(内页)格式.....	(9)
附录 C 动态配气在线校准装置工作原理及数据处理方法.....	(10)
附录 D 环大气挥发性有机物监测仪器示值误差不确定度评定.....	(13)
附录 E 117种挥发性有机物列表 .....	(9)

## 引 言

本规范的仪器线性参数、误差技术指标参考了环办监测函〔2017〕2024号附件：2018年重点地区环境空气挥发性有机物监测方案、HJ 759—2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样 气相色谱—质谱法等标准。

本规范为首次制定。

# 大气挥发性有机物监测仪器在线校准规范

## 1 范围

本规范适用于测量大气中挥发性有机物的在线监测气体分析仪（以下简称仪器）的校准。

本规范涉及 117 种挥发性有机物（见附表 E）监测气体分析仪工况测量范围：（0～500）nmol/mol。

## 2 概述

大气挥发性有机物在线监测仪器原理主要有：气相色谱-质谱法（GC-MS）、气相色谱-氢火焰离子法（GC-FID）等色谱分析方法。采样方式为自动气体六通阀进样，仪器主要由采样单元、检测单元、信号处理单元、色谱工作站单元等组成。环境空气由采样单元采样后进入检测分离单元，样品中被测组分通过离子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色谱工作站单元输出挥发性有机物浓度。仪器结构示意图见图 1。

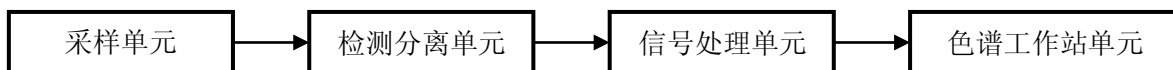


图 1 大气挥发性有机物在线监测仪器结构示意图

## 3 计量特性

计量性能要求见表1:

表 1 计量性能要求

校准项目	计量性能要求	
	挥发性有机物（PAMS 等）	OVOCs（醛、酮等挥发性有机物）
仪器线性	相关系数(r): >0.990	
误差	<15%	20%
重复性	≤3%	≤5%

注：以上各项指标不是用于合格性判别，仅作参考。PAMS 是指参与光化学烟雾空气监测的有机物简称；OVOCs 是指含氧有机化合物。

## 4 校准条件

### 4.1 环境条件

- (1) 环境温度：(15~35) °C；
- (2) 相对湿度：≤85%；
- (3) 大气压：(80~106) kPa；
- (4) 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范围 10%、30%、50%和 80%的标准气体。该标准气体可以由渗透管发生添加稀释得到，也可以通过高浓度钢瓶标准气体添加稀释得到。稀释后的挥发性有机物标准气体相对扩展不确定度不大于 5%， $k=2$ 。动态配气在线校准装置发生的挥发性有机物标准气体可溯源至国家标准物质。

4.2.2 质谱性能检查用标准气体氮中 4-溴氟苯：浓度约为 0.5 $\mu$ mol/mol，钢瓶保存,钢瓶压力不低于 1.0MPa。

#### 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 质量流量计

- 测量控制范围：(0~5) L/min；  
校准不确定度小于 1% ( $k=2$ )。

#### 4.2.6 流量计

- 测量范围：(0~0.5) 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

5.1.1 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。

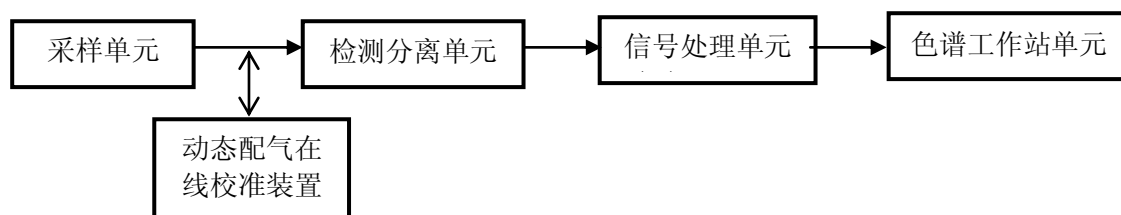


图 2 环境空气在线监测气体分析仪校准流程图

5.1.2 在校准仪器前,需要检查 GC/MS 仪器性能.将氮中 4-溴氟苯(BFB)标准气体(4.22)通过气体六通阀进样分析.得到的 BFB 关键离子丰度必须符合表 1 中的标准。

表 1 4-溴氟苯关键离子峰丰度标准

质量	离子丰度标准	质量	离子丰度标准
50	质量 95 的 8%-40%	174	质量 95 的 50%-120%
75	质量 95 的 30%-66%	175	质量 174 的 4%-9%
95	基峰, 100%相对丰度	176	质量 174 的 93%-101%
96	质量 95 的 5%-9%	177	质量 176 的 5%-9%
173	小于质量 174 的 2%		

5.1.3 保持大气样品采样流量 ( $F_i$ , L/min) 不变, 依次添加目标化合物  $i$  的标准量 ( $R_i$ ,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ) 使其浓度 ( $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 约为工况量程的 10%、30%、50%和 80% (标准添加量的计算见附录 C), 依次记录仪器色谱工作站的稳定的连续 6 次进样定量离子峰面积均值 ( $A_{ij}$ , GC-MS (或 GC-FID) 定量离子峰面积)。同时, 记录环境温度  $T_i$  (K)、环境压力  $P_i$  (kPa) 和稀释气流量  $F_i$  (L/min)。

5.1.5 以添加的标准量 ( $R_i$ ,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ) 对定量离子峰面积均值  $A_{ij}$  做线性拟合。由拟合方程  $y_i=ax_i+b$  在  $y$  坐标轴上的截距  $b$  得到大气样品中目标化合物  $i$  的定量离子峰面积均值 ( $A_{i0}$ )。

5.1.6 以标准添加量 ( $R_i$ ,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ) 动态配气后的标准气体浓度 ( $X_i$ ,  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 对仪器定量离子峰面积均值 ( $Y_i$ ,  $Y_i=A_{ij}-A_{i0}$ ) 按最小二乘法进行线性拟合, 得到仪器的校准曲线线性方程:  $Y_i=aX_i+b$ 。  $a$  为斜率,  $b$  为截距。标准添加量动态配气后的标准气体浓度计算方法见附录 C, 最小二乘法线性拟合公式见表 2。



表 2 最小二乘法计算公式 ( $Y=aX+b$ )

$\bar{X} = (\sum X) / N$	$r = aS_X/S_Y$
$\bar{Y} = (\sum Y) / N$	$S_X = \left[ \left( \sum \frac{X^2}{N} - \bar{X}^2 \right) / (N-1) \right]^{1/2}$
$a = \left[ \sum XY - (\sum X \sum Y) / N \right] / \left[ \sum X^2 - (\sum X)^2 / N \right]$	$S_Y = \left[ \left( \sum \frac{Y^2}{N} - \bar{Y}^2 \right) / (N-1) \right]^{1/2}$
$b = \bar{Y} - a\bar{X}$	
式中： $\bar{X}$ 为 X 变量的平均值； $\bar{Y}$ 为 Y 变量的平均值； $S_X$ 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 误差

分别通入浓度 ( $\mu \text{ mol/mol}$ ) 约为工况程 10%, 30%, 50%, 80% 的目标化合物 i 标准气体, 待读数稳定后, 记录仪器示值定量离子峰面积均值  $A_{ij}$ 。同时, 由 5.1 拟合得到的校准曲线方程计算相应浓度的定量离子峰面积  $S_{ij}$ , 仪器误差  $\Delta E$  由下面公式计算:

$$\Delta E_i = \frac{A_{ij} - S_{ij}}{S_{ij}} \times 100\% \quad (1)$$

## 5.3 重复性

通入浓度 ( $\mu \text{ mol/mol}$ ) 约为工况量程 50% 的目标化合物 i 标准气体, 待读数稳定后, 记录仪器定量离子峰面积  $A$ , 然后通入背景气体, 使之回落后, 再通入上述浓度 ( $\mu \text{ mol/mol}$ ) 的标准气体。重复测量 6 次。按公式(2)计算 6 次测得值的相对标准偏差作为仪器目标化合物 i 的重复性。

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

式中:

- $s_{ir}$ ——目标化合物 i 的相对标准偏差;
- $\bar{A}$ ——6 次示值的算术平均值,  $\mu \text{ mol/mol}$ ;
- $A_i$ ——第 i 次的示值,  $\mu \text{ mol/mol}$ ;
- $n$ ——测量次数。

## 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, 包括名称及代号;
- 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、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

## 大气挥发性有机物监测仪器校准原始记录

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		规格型号			
仪器名称		测量范围			
制造厂		出厂编号			
环境条件	温度：        °C	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
校准人员		核验员			
依据的技术文件：					

## 1. 仪器线性：

(1) 标准添加量和仪器定量离子峰面积均值：

序号	标准添加量 $R_i$ , $\mu\text{g}/\text{min}$				仪器定量离子峰面积均值 $A_{ij}$			
	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 i	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 i
1								
2								
3								
4								

(2) 动态配气标准气体浓度值和仪器定量离子峰面积

序号	动态配气标准气体浓度值 $X_i$ , $\mu\text{mol/mol}$				仪器定量离子峰面积 $Y_i$ , $Y_i = A_{ij} - A_{i0}$			
	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 i	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 i
1								
2								
3								
4								

(3) 最小二乘法拟合结果

参数	校准曲线方程	相关系数, r	斜率, a	截距, b
目标化合物 1				
目标化合物 2				
……				
目标化合物 i				

2. 误差

参数	10% 工况量程, 误差 $\Delta E_i =$		30% 工况量程, 误差 $\Delta E_i =$		50% 工况量程, 误差 $\Delta E_i =$		80% 工况量程, 误差 $\Delta E_i =$	
	$A_{ij}$	$S_{ij}$	$A_{ij}$	$S_{ij}$	$A_{ij}$	$S_{ij}$	$A_{ij}$	$S_{ij}$
目标化合物 1								
目标化合物 2								
……								
目标化合物 i								

3. 重复性:

标准气体浓度值 $x_s, \mu\text{mol/mol}$	仪器示值 $A_{ij}$						平均值 $\bar{A}$	$S_{ir}$
	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$		
目标化合物 1								
目标化合物 2								
……								
目标化合物 i								

## 附录 B

## 校准证书（内页）格式

校准项目	校准结果			
	参数	斜率, $a$	截距, $b$	相关系数, $r$
仪器线性	目标化合物 1			
	目标化合物 2			
	.....			
	目标化合物 $i$			
重复性				

## 附录 C 动态配气在线校准装置工作原理及数据处理方法

### 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。

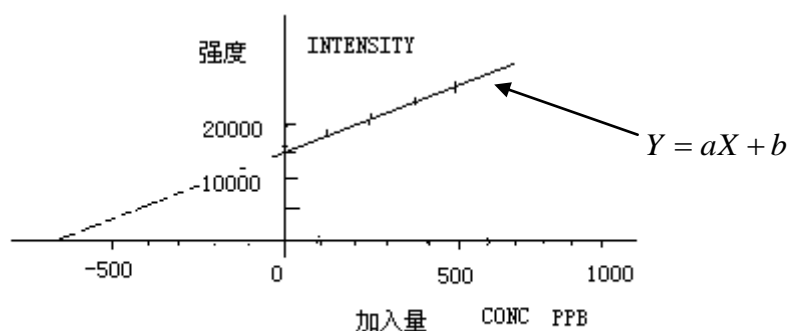


图 C.1 标准添加法定量图解

### C.2 动态配气在线校准装置原理及数据处理实例

#### C.2.1 动态配气在线校准装置

图 C.2 为动态配气在线校准装置一般校准工作流程示意图：

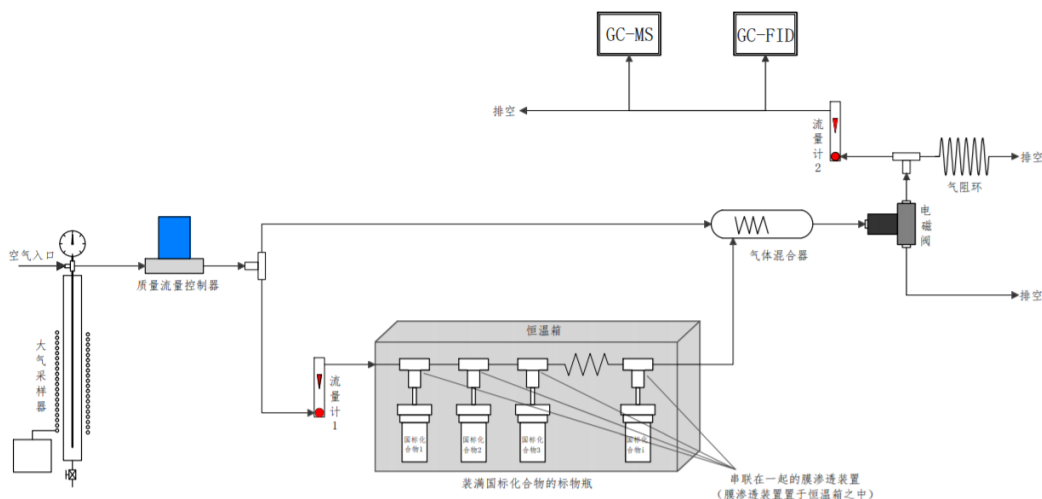


图 C.2 动态配气在线校准流程示意图

大气采样器采样后通过质量流量计  $F_1$  后分为两路，一路直接进入气体混合池，另一路为渗透管载带气由流量控制器控制流量为  $F_0$ ，设定为： $F_0=400$  ml/min； $F_1$  为稀释气，通过稀释气  $F_1$  的改变来得到测量工况范围的不同浓度标准气体（对应 10%、30%、50%、80%

工况量程)。通过电磁阀切换进入测量状态：通过动态配气系统得到不同浓度的基体添加标准气体，对应标准添加量 ( $R_i$ ,  $\mu\text{g}/\text{min}$ )，分别由 GC-MS 或 GC-FID 测定，得到相应定量离子峰面积均值 ( $A_{ij}$ , 连续六次进样离子峰面积的均值)。

### C.2.2 实验数据处理实例

按规范进行校准实验，得到表 C.1 实验数据(以渗透管动态配气添加为例计算得到)。

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  $R_i$  可直接由渗透率通过稀释气和 GC-MS (或 GC-FID) 进样量比例计算得到见公式 (C1)。对于钢瓶标准气体其标准添加量  $R_i$  可由公式 (C2) 计算得到。

$$R_i = \frac{F_d}{F_i + F_0} * S_i \quad (C1)$$

式中，

—  $F_i$  为动态配气稀释气体的流量，ml/min；

—  $F_0$  为动态配气载带气体的流量，设  $F_0 = 400$  ml/min；

—  $F_d$  为 GC-MS (或 GC-FID) 进样量，定量环体积 (设  $F_d = 2$  ml)，ml；

—  $S_i$  为目标化合物 i 的渗透率， $\mu\text{g}/\text{min}$ ；

$$R_i = \frac{F_d}{F_i + F_g} * \frac{P_i F_g}{8.3145 T_i} * M_i * C_i \quad (C2)$$

式中，

—  $P_i$  为环境压力，kPa；

—  $T_i$  为环境温度，K；

—  $F_i$  为动态稀释气体的流量，ml/min；

—  $F_g$  为目标化合物 i 钢瓶标准气体添加的流量，L/min；

—  $M_i$  为目标化合物 i 的摩尔质量，g/mol；

—  $C_i$  为目标化合物 i 的摩尔浓度， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

— 8.3145，摩尔气体常量，L · kPa/(mol · K)

表 C1 校准实验数据，温度  $T_i$ : 300.5K；压力  $P_i$ : 101.89 kPa，流量 ( $F_i + F_0$ )，L/min

序号	标准添加量 $R_i$ , $\mu\text{g}/\text{min}$				仪器定量离子峰面积均值 $A_{ij}$			
	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 n	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 n
1	0.000295	0.000455		0.00062	299.1	224.3		399.1
2	0.000885	0.001365		0.00186	833.3	618.9		1164.2

3	0.001475	0.002275		0.0031	1465.5	1051.5		1921.4
4	0.00236	0.00364		0.00496	2278.8	1678.4		3104.6

注：表中，目标化合物 1 为苯，渗透率  $S_1=0.59 \mu\text{g}/\text{min}$ ；目标化合物 2 为乙苯，渗透率  $S_2=0.91 \mu\text{g}/\text{min}$ ；目标化合物 n 为十一烷， $S_n=1.24 \mu\text{g}/\text{min}$ 。

以标准添加量 ( $\mu\text{g}/\text{min}$ )： $R_i$  对仪器定量离子峰面积均值  $A_{ij}$  做线性拟合，由拟合方程  $y_i=ax_i+b$  在 y 坐标轴上的截距 b 得到大气样品中目标化合物 i 的定量离子峰面积均值 ( $A_{i0}$ )。拟合计算结果： $A_{10}=6.69$ ； $A_{20}=6.73$ ； $A_{n0}=5.94$ ；

以标准添加量 ( $R_i, \mu\text{g}/\text{min}$ ) 动态配气后的标准气体浓度 ( $X_i, \mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 对仪器定量离子峰面积均值 ( $Y_i, Y_i=A_{ij}-A_{i0}$ ) 按最小二乘法进行线性拟合，得到仪器的校准曲线线性方程： $Y_i=aX_i+b$ 。a 为斜率，b 为截距。标准添加量动态配气后的标准气体浓度  $X_i$  计算公式如下：

$$X_i = \frac{S_i}{M_i} / \frac{P_i(F_i+F_0)}{8.3145T_i} \quad (\text{C2})$$

式中：

- $P_i$  为环境压力，kPa；
- $T_i$  为环境温度，K；
- $F_i$  为动态配气稀释气体的流量，L/min；
- $F_0$  为动态配气载带气体的流量：400 ml/min；
- $S_i$  为目标化合物 i 的渗透率， $\mu\text{g}/\text{min}$ ；
- $M_i$  为目标化合物 i 的摩尔质量，g/mol；
- 8.3145，摩尔气体常量， $\text{L} \cdot \text{kPa}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

公式 (C2) 标准气体浓度 ( $X_i, \mu\text{mol}/\text{mol}$ ) 和对应的仪器定量离子峰面积均值 ( $Y_i, Y_i=A_{ij}-A_{i0}$ ) 列入表 C2 中。

表 C2 动态配气标准气体浓度及其相应定量离子峰面积

序号	标准气体浓度 ( $X_i, \text{nmol}/\text{mol}$ )				定量离子峰面积均值 ( $Y_i, Y_i=A_{ij}-A_{i0}$ )			
	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 n	目标化合物 1	目标化合物 2	……	目标化合物 i
1	46.3	52.5		48.4	282.4	217.6		393.2
2	139.0	157.7		145.3	826.6	612.2		1158.3
3	231.5	262.7		242.1	1458.8	1044.8		1915.5
4	370.4	420.4		387.3	2292.1	1671.7		3098.7



拟合结果如下：

目标化合物 1 苯： $y = 6.2487x - 14.765$ ； $R^2 = 0.9993$

目标化合物 2 乙苯： $y = 3.9693x + 0.1218$ ； $R^2 = 0.9998$

目标化合物 n 十一烷： $y = 7.9774x - 0.1289$ ； $R^2 = 0.9999$

## 附录 D 大气挥发性有机物监测仪器在线校准误差不确定度评定

### D.1 概述

D.1.1 环境条件：（1）环境温度：（15~35）℃；（2）相对湿度：≤85%；（3）大气压：（80~106）kPa；（4）供电电压：AC（220±22）V，（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范围 10%、30%、50%和 80% 的标准气体。该标准气体可以由渗透管添加稀释发生，也可以通过高浓度钢瓶标准气体添加稀释得到。稀释后的标准气体相对扩展不确定度不大于 5%， $k=2$ 。动态配气在线校准装置溯源性由国家标准物质进行比对和标定溯源。

D.1.3 被校仪器：大气挥发性有机物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。通过添加法，通入浓度约为工况测量范围 50% 的标准气体，待仪器读数稳定后，以 6 次进样定量离子分面积算术平均值  $A_{ij}$  为仪器示值，仪器示值与通过校准曲线方程计算的定量离子峰面积  $S_{ij}$  的相对偏差，为该分析仪的误差。

### D.2 校准结果误差不确定度评定的测量模型

仪器示值 $A_{ij}$ 、校准曲线计算值 $S_{ij}$ 以及仪器误差 $\Delta E_i$ 的函数关系（测量模型）为：

$$\Delta E_i = \frac{S_{ij} - A_{ij}}{S_{ij}} \times 100\% \quad (1)$$

式中，

- $i$  为目标化和货物  $i$ ；
- $j$  对应工况程的不同浓度，这里为 50% 工况量程。

由测量模型公式（1）可导出示值误差相对标准不确定度计算公式为：

$$u_{\text{crel}}^2(\Delta E_i) = u_{\text{xrel}}^2(S_{ij}) + u_{\text{yrel}}^2(A_{ij}) \quad (2)$$

$u_{\text{crel}}(\Delta E_i)$  为误差相对标准不确定度；

$u_{\text{xrel}}(S_{ij})$  为校准曲线方程计算的定量离子峰面积  $S_{ij}$  相对标准不确定度；

$u_{\text{yrel}}(A_{ij})$  为仪器示值变动性（随机误差）相对标准不确定度。

### D.3 测量不确定度来源

- （1）测量标准（校准曲线）引入的不确定度。
- （2）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 测量标准即校准曲线的计算值不确定度引入的相对标准不确定度 $u_{xrel}$

根据校准规范，稀释后的标准气体相对不确定度不大于 5% ( $k=2$ )，则相对标准不确定度可设为： $u_{xrel} = 2.5\%$ 。

##### D.4.2 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{yrel}$

选择日本岛津 GC-MS 分析仪，通入稀释后的气体标准物质（以 50% 工况测量范围为例），在同一条件下重复测量 6 次，得到定量离子峰面积测量数据列，计算出各点的实验标准偏差，以苯、乙苯和十一烷为例，实验结果如表 D.1 所示。

表 D.1 各点重复性测得值的标准偏差

标准气体浓度值 $x_s$ $\mu\text{mol/mol}$		仪器示值						平均值 $\bar{A}$	$s_r$ %
		$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$		
苯	0.232	1447.2	1459.1	1449.9	1457.4	1460.5	1478.9	1458.8	0.8
乙苯	0.263	1049.2	1058.5	1036.3	1040.1	1036.8	1047.8	1044.8	0.9
十一烷	0.242	1907.9	1918.7	1909.5	1927.4	1914.9	1914.7	1915.5	0.4

用平均值的相对标准偏差表示仪器测量重复性引入的相对标准不确定度。

由表 D.1 可计算仪器示值测量重复性引入的相对标准不确定度为：

$$u_{yrel}^{\text{苯}} = 0.8\%； u_{yrel}^{\text{乙苯}} = 0.9\%； u_{yrel}^{\text{十一烷}} = 0.4\%。$$

#### D.5 合成标准不确定度

相对标准不确定度按公式 (3) 计算得到：

$$u_{crel}(\Delta E_i) = \sqrt{u_{xrel}^2(S_{ij}) + u_{yrel}^2(A_{ij})} \quad (3)$$

各相对标准不确定度评定结果列于表 D.2 中：

表 D.2 不确定度评定及合成结果

示值误差	标准气体( $X_i$ )引入的相对标准不确定度, $u_{xrel}$	仪器变动性引起的相对标准不确定度, $u_{yrel}$	合成相对标准不确定度, $u_{crel}$	相对扩展不确定度, $U_{crel}, k=2$

$\Delta E_{\text{苯}}$	2.5%	0.8%	2.62%	5.3%
$\Delta E_{\text{乙苯}}$	2.5%	0.9%	2.66%	5.4%
$\Delta E_{\text{十一烷}}$	2.5%	0.4%	2.54%	5.1%

#### D.6 扩展不确定度

扩展不确定度按下式计算：

$$U_{\text{crel}} = k^* u_{\text{crel}} = 2 \times u_{\text{crel}} \quad (k=2, 95\%)$$

50%工况测量范围校准点扩展不确定度为：

$$U_{\text{crel}}(\Delta E_{\text{苯}}) = 5.3\% \quad (k=2)$$

$$U_{\text{crel}}(\Delta E_{\text{乙苯}}) = 5.4\% \quad (k=2)$$

$$U_{\text{crel}}(\Delta E_{\text{十一烷}}) = 5.1\% \quad (k=2)$$

## 附表 E 117 种挥发性有机物监测项目

直辖市、省会城市及计划单列市监测 117 种物质(表 E1、表 E2、表 E3)，地级城市监测 70 种物质(表 E2、表 E3)。

表 E1 57 种挥发性有机物（原 PAMS 物质）

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	乙烯	Ethylene	74-85-1	烯烃
2	乙炔	Acetylene	74-86-2	炔烃
3	乙烷	Ethane	74-84-0	烷烃
4	丙烯	Propylene	115-07-1	烯烃
5	丙烷	Propane	74-98-6	烷烃
6	异丁烷	Isobutane	75-28-5	烷烃
7	正丁烯	1-Butene	106-98-9	烯烃
8	正丁烷	n-Butane	106-97-8	烷烃
9	顺-2-丁烯	cis-2-Butene	590-18-1	烯烃
序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
10	反-2-丁烯	trans-2-Butene	624-64-6	烯烃
11	异戊烷	Isopentane	78-78-4	烷烃
12	1-戊烯	1-Pentene	109-67-1	烯烃
13	正戊烷	n-Pentane	109-66-0	烷烃
14	反-2-戊烯	trans-2-Pentene	646-04-8	烯烃
15	2-甲基-1,3-丁二烯	Isoprene	78-79-5	烯烃
16	顺-2-戊烯	cis-2-Pentene	627-20-3	烯烃
17	2,2-二甲基丁烷	2,2-Dimethylbutane	75-83-2	烷烃
18	环戊烷	Cyclopentane	287-92-3	烷烃
19	2,3-二甲基丁烷	2,3-Dimethylbutane	79-29-8	烷烃
20	2-甲基戊烷	2-Methylpentane	107-83-5	烷烃
21	3-甲基戊烷	3-Methylpentane	96-14-0	烷烃
22	1-己烯	1-Hexene	592-41-6	烯烃
23	正己烷	n-Hexane	110-54-3	烷烃
24	2,4-二甲基戊烷	2,4-Dimethylpentane	108-08-7	烷烃
25	甲基环戊烷	Methylcyclopentane	96-37-7	烷烃
26	苯	Benzene	71-43-2	芳香烃
27	环己烷	Cyclohexane	110-82-7	烷烃
28	2-甲基己烷	2-Methylhexane	591-76-4	烷烃
29	2,3-二甲基戊烷	2,3-Dimethylpentane	565-59-3	烷烃
30	3-甲基己烷	3-Methylhexane	589-34-4	烷烃
31	2,2,4-三甲基戊烷	2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	烷烃
32	正庚烷	n-Heptane	142-82-5	烷烃
33	甲基环己烷	Methylcyclohexane	108-87-2	烷烃
34	2,3,4-三甲基戊烷	2,3,4-Trimethylpentane	565-75-3	烷烃
35	2-甲基庚烷	2-Methylheptane	592-27-8	烷烃
36	甲苯	Toluene	108-88-3	芳香烃
37	3-甲基庚烷	3-Methylheptane	589-81-1	烷烃
38	正辛烷	n-Octane	111-65-9	烷烃
39	对二甲苯	p-Xylene	106-42-3	芳香烃
40	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	芳香烃
41	间二甲苯	m-Xylene	108-38-3	芳香烃
42	正壬烷	n-Nonane	111-84-2	烷烃
43	苯乙烯	Styrene	100-42-5	芳香烃
44	邻二甲苯	o-Xylene	95-47-6	芳香烃
45	异丙苯	Isopropylbenzene	98-82-8	芳香烃
46	正丙苯	n-Propylbenzene	103-65-1	芳香烃
47	1-乙基-2-甲基苯	o-Ethyltoluene	611-14-3	芳香烃
48	1-乙基-3-甲基苯	m-Ethyltoluene	620-14-4	芳香烃
49	1,3,5-三甲苯	1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	芳香烃

表 E2 13 种醛、酮类物质 (OVOCs)

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	OVOCs
2	乙醛	Acetaldehyde	75-07-0	OVOCs
3	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	OVOCs
4	丙酮	Acetone	67-64-1	OVOCs
5	丙醛	Propionaldehyde	123-38-6	OVOCs
6	丁烯醛	Crotonaldehyde	123-73-9	OVOCs
7	甲基丙烯醛	methacrylaldehyde	78-85-3	OVOCs
8	2-丁酮	2-Butanone	78-93-3	OVOCs
9	正丁醛	Butyraldehyde	123-72-8	OVOCs
10	苯甲醛	Benzaldehyde	100-52-7	OVOCs
11	戊醛	Pentanal	110-62-3	OVOCs
12	间甲基苯甲醛	m-Tolualdehyde	620-23-5	OVOCs
13	己醛	Hexaldehyde	66-25-1	OVOCs

表 E3 其他挥发性有机物

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS 号	种别
1	二氟二氯甲烷	Dichlorodifluoromethane	75-71-8	卤代烃
2	一氯甲烷	Chloromethane	74-87-3	卤代烃
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	1,2-Dichlorotetrafluoroethane	76-14-2	卤代烃
4	氯乙烯	Vinyl chloride	75-01-4	卤代烃
5	丁二烯	1,3-Butadiene	106-99-0	烯烃
6	一溴甲烷	Bromomethane	74-83-9	卤代烃
7	氯乙烷	Chlorethane	75-00-3	卤代烃
8	一氟三氯甲烷	Trichlorofluoromethane	75-69-4	卤代烃
9	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichlorethene	75-35-4	卤代烃

序号	化合物中文名	化合物英文名	CAS号	种别
10	1,2,2-三氯-1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane	76-13-1	卤代烃
11	二硫化碳	Carbon disulfide	75-15-0	有机硫
12	二氯甲烷	Methylene chloride	75-09-2	卤代烃
13	异丙醇	2-Propanol	67-63-0	OVOCs
14	顺 1,2-二氯乙烯	Ethylene, 1,2-dichloro-, (Z)-	156-59-2	卤代烃
15	甲基叔丁基醚	2-Methoxy-2-methylpropane	1634-04-4	OVOCs
16	1,1-二氯乙烷	1,1-Dichloroethane	75-34-3	卤代烃
17	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	108-05-4	OVOCs
18	反 1,2-二氯乙烯	trans-1,2-Dichloroethene	156-60-5	卤代烃
19	乙酸乙酯	Ethyl acetate	141-78-6	OVOCs
20	三氯甲烷	Trichloromethane	67-66-3	卤代烃
21	四氢呋喃	Tetrahydrofuran	109-99-9	OVOCs
22	1,1,1-三氯乙烷	1,1,1-Trichloroethane	71-55-6	卤代烃
23	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	卤代烃
24	四氯化碳	Carbon tetrachloride	56-23-5	卤代烃
25	三氯乙烯	Trichloroethene	79-01-6	卤代烃
26	1,2-二氯丙烷	1,2-Dichloropropane	78-87-5	卤代烃
27	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	80-62-6	OVOCs
28	1,4-二氧六环	1,4-Dioxane	123-91-1	OVOCs
29	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	75-27-4	卤代烃
30	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	cis-1,3-Dichloropropene	10061-01-5	卤代烃
31	4-甲基-2-戊酮	4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	OVOCs
32	反式-1,3-二氯-1-丙烯	trans-1,3-Dichloropropene	10061-02-6	卤代烃
33	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	卤代烃
34	2-己酮	2-Hexanone	591-78-6	OVOCs
35	二溴一氯甲烷	Dibromochloromethane	124-48-1	卤代烃
36	四氯乙烯	Tetrachloroethene	127-18-4	卤代烃
37	1,2-二溴乙烷	Ethylene dibromide	106-93-4	卤代烃
38	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	卤代烃
39	三溴甲烷	Bromoform	75-25-2	卤代烃
40	四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	卤代烃
41	1,3-二氯苯	1,3-Dichlorobenzene	541-73-1	卤代烃
42	氯代甲苯	Benzyl chloride	100-44-7	卤代烃
43	对二氯苯	1,4-Dichlorobenzene	106-46-7	卤代烃
44	邻二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	95-50-1	卤代烃
45	1,2,4-三氯苯	1,2,4-Trichlorobenzene	120-82-1	卤代烃
46	萘	Naphthalene	91-20-3	芳香烃
47	1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯	Hexachloro-1,3-butadiene	87-68-3	卤代烃