



中华人民共和国工业和信息化部 建材计量技术规范

JJF(建材)182—2021

建材产品挥发物检测用环境测试舱 校准规范

Calibration Specification for Environmental Test Chamber for
Volatile Compounds Emission from Building Products

2021-12-02 发布

2022-04-01 实施



中华人民共和国工业和信息化部 发布

中华人民共和国工业和信息化部
建材计量技术规范
建材产品挥发物检测用环境测试舱校准规范

JJF(建材)182—2021

中华人民共和国工业和信息化部发布

*

中国建材工业出版社出版
建筑材料工业技术监督研究中心
(原国家建筑材料工业局标准化研究所)发行
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市青云兴业印刷有限公司

版权所有 不得翻印

*

开本880mm×1230mm 1/16 印张2.5 字数78千字

2022年4月第一版 2022年4月第一次印刷

印数1—800 定价51.00元

书号:155160·3021

*

编号:1567

网址:www.standardenjc.com 电话:(010)51164708

地址:北京朝阳区管庄东里建材大院北楼 邮编:100024

本标准如出现印装质量问题,由发行部负责调换。

建材产品挥发物检测用环境测试舱 校准规范

Calibration Specification for Environmental Test
Chamber for Volatile Compounds Emission from
Building Products

JJF(建材)182—2021

归口单位：中国建筑材料联合会

主要起草单位：中国国检测试控股集团股份有限公司

北京市科学技术研究院城市安全与环境科学
研究所

参加起草单位：东莞市升微机电设备科技有限公司

沈阳紫微恒检测设备有限公司

辽宁东测检测技术有限公司

上海福轩环保科技有限公司

济南海纳特科技有限公司

本规范委托全国建材工业计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

赵文燕（中国国检测试控股集团股份有限公司）

丁建军（中国国检测试控股集团股份有限公司）

郭中宝（中国国检测试控股集团股份有限公司）

宁占武（北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所）

参加起草人：

关红艳（中国国检测试控股集团股份有限公司）

夏可瑜（东莞市升微机电设备科技有限公司）

信贵风（沈阳紫微恒检测设备有限公司）

李奇芳（辽宁东测检测技术有限公司）

张福基（上海福轩环保科技有限公司）

肖 华（济南海纳特科技有限公司）

目 录

引言.....	II
1 范围.....	1
2 引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 概述.....	2
4.1 工作原理.....	2
4.2 环境测试舱示意图.....	2
5 计量特性.....	2
5.1 温度和湿度.....	3
5.2 背景浓度.....	3
5.3 回收率.....	3
5.4 空气交换率.....	4
5.5 空气流速.....	4
5.6 微压差.....	4
6 校准条件.....	4
6.1 环境条件.....	4
6.2 环境测试舱标准运行条件.....	4
6.3 校准用标准样品.....	4
6.4 校准仪器及其他设备.....	4
7 校准项目和校准方法.....	5
7.1 校准前准备.....	5
7.2 温度和湿度.....	6
7.3 背景浓度.....	6
7.4 回收率.....	6
7.5 空气交换率.....	7
7.6 空气流速.....	8
7.7 微压差.....	8
8 校准结果.....	8
9 复校时间间隔.....	8
附录 A 建材产品挥发物检测用环境测试舱校准记录参考格式.....	10
附录 B 校准证书(内页)参考格式.....	14
附录 C 环境测试舱背景浓度 TVOC 测定不确定度评定示例.....	16
附录 D 环境测试舱背景浓度甲醛测定不确定度评定示例.....	23
附录 E 环境测试舱回收率测定不确定度评定示例.....	29
附录 F 环境测试舱空气流速测定不确定度评定示例.....	32

引 言

本规范以 JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》
JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》为基础性规范进行编写。
本规范为首次制定。



建材产品挥发物检测用环境测试舱校准规范

1 范围

本规范适用于建材产品挥发物检测用环境测试舱的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1101—2019 环境试验设备温度、湿度参数校准规范

JJF 1164 气相色谱-质谱联用仪校准规范

JJG 257—2007 浮子流量计

JJG 705 液相色谱仪检定规程

JJG 875—2019 数字压力计

JJG 1132—2017 热式气体质量流量计

GB/T 18883—2002 室内空气质量标准

HJ 683 环境空气 醛酮化合物的测定 高效液相色谱法

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 术语和定义

下列术语和定义适用于本规范。

3.1 环境测试舱 environmental test chamber

由舱体、空气循环装置、空气交换装置、空气净化装置、温度和相对湿度控制装置、监控装置等组成，具有受控的操作参数、用于模拟建材产品中挥发物释放环境的试验设备。

3.2 小型环境测试舱 small-scale environmental test chamber

指容积 V 在 $0.02\text{ m}^3 \leq V \leq 1\text{ m}^3$ 范围的环境测试舱。

3.3 中型环境测试舱 mid-scale environmental test chamber

指容积 V 在 $1\text{ m}^3 < V \leq 20\text{ m}^3$ 范围的环境测试舱。

3.4 大型环境测试舱 full-scale environmental test chamber

指容积 V 在 $20\text{ m}^3 < V \leq 55\text{ m}^3$ 范围的环境测试舱。

3.5 背景浓度 background concentration

环境测试舱在空载运行条件下，测得的舱内化合物的浓度，包括甲醛、总挥发性有机化合物(TVOC)以及单一挥发性化合物等。

3.6 标准散发源 source of known specific emission rate

挥发物释放率已知的标准品。

3.7 回收率 recovery

一定时间内从环境测试舱流出的空气中目标挥发物的浓度与释放进入环境测试舱的目标挥发物的浓度之比。

3.8 空气交换率 air change rate

单位时间内进入环境测试舱的清洁空气量与环境测试舱容积之比。

3.9 微压差 micro differential pressure

环境测试舱正常运行时舱内压力与外界大气压力的差值。

3.10 总挥发性有机化合物 total volatile organic compounds

用 Tenax GC 或 Tenax TA 采集气体样品,在非极性毛细管色谱柱(极性指数小于 10)上分离,经火焰离子化检测器或质谱检测器检测的保留时间在正己烷和正十六烷之间并包括它们在内的挥发性有机化合物总和。

4 概述

4.1 工作原理

环境测试舱一般由舱体、空气循环装置、空气交换装置、空气净化装置、温度和相对湿度控制装置、监控装置等组成,具有受控的操作参数,可模拟建材产品使用环境,测试其挥发物释放量。

4.2 环境测试舱示意图

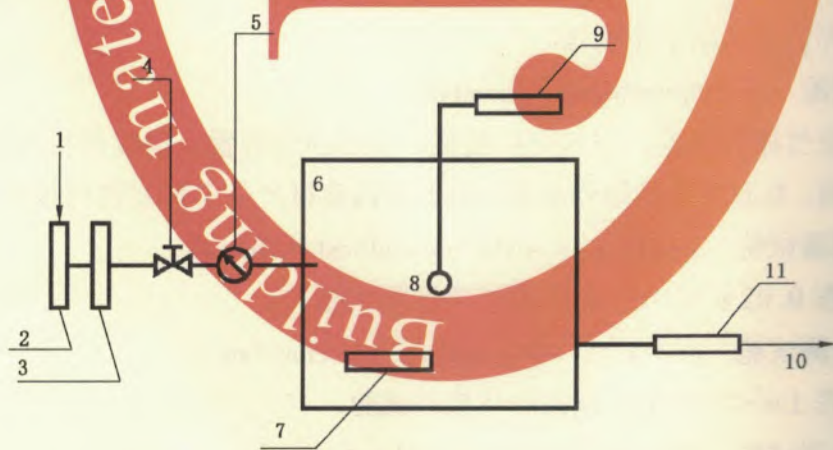


图1 环境测试舱结构示意图

1—空气进气口; 2—空气过滤器; 3—空气湿度调节系统; 4—空气气流调节器; 5—空气流量调节器;

6—舱体; 7—气流速度和空气循环控制装置; 8—温度和湿度传感器; 9—温度和湿度监测系统;

10—排气口; 11—空气取样集气管

5 计量特性

5.1 温度和湿度

环境测试舱温度和湿度技术要求见表 1。

表 1 环境测试舱温度和湿度技术要求

舱规格	$0.02\text{ m}^3 \leq V \leq 1\text{ m}^3$		$1\text{ m}^3 < V \leq 20\text{ m}^3$		$20\text{ m}^3 < V \leq 55\text{ m}^3$	
温度调节范围/℃	10~65		10~65		10~65	
温度偏差/℃	±1		±2		±2	
温度均匀度/℃	1		2		2	
温度波动度/℃	±0.5		±0.5		±1	
湿度调节范围	$10\% < \text{RH} \leq 90\%$	$5\% \leq \text{RH} \leq 10\%$	$10\% < \text{RH} \leq 90\%$	$5\% \leq \text{RH} \leq 10\%$	$10\% < \text{RH} \leq 90\%$	$5\% \leq \text{RH} \leq 10\%$
湿度偏差	±3%RH	±2%RH	±5%RH	±2%RH	±5%RH	±2%RH
湿度均匀度	2%RH	2%RH	5%RH	2%RH	5%RH	2%RH
湿度波动度	±2%RH	±2%RH	±3%RH	±2%RH	±3%RH	±2%RH

5.2 背景浓度

环境测试舱背景浓度技术要求见表 2。

表 2 环境测试舱背景浓度技术要求

项目	要求 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TVOC	≤ 50
甲醛	≤ 6
单一挥发性化合物	≤ 5

5.3 回收率

根据测试用途，环境测试舱一般分为甲醛测试舱和 VOCs 测试舱，在 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和 $(50 \pm 5)\%$ 相对湿度条件下，其回收率(R)技术要求见表 3。

表 3 环境测试舱回收率(R)技术要求

环境测试舱类型	目标物	回收率(R)要求
甲醛测试舱	甲苯	$80\% \leq R \leq 120\%$
VOCs 测试舱	甲苯	$80\% \leq R \leq 120\%$
	正十二烷	$80\% \leq R \leq 120\%$
注： 1 甲醛测试舱是指仅用于甲醛释放量测试的环境测试舱。 2 VOCs 测试舱是指可用于甲醛和 VOCs 释放量测试的环境测试舱。		

5.4 空气交换率

空气交换率为 $0.2 \text{ h}^{-1} \sim 2.0 \text{ h}^{-1}$, 允许偏差为 $\pm 3\%$ 。

5.5 空气流速

空载时舱内的空气流速为 $0.1 \text{ m/s} \sim 0.3 \text{ m/s}$ 。

5.6 微压差

环境测试舱正常运行时微压差为 $5 \text{ Pa} \sim 25 \text{ Pa}$ 。

6 校准条件和校准设备

6.1 环境条件

温度: $15^{\circ}\text{C} \sim 35^{\circ}\text{C}$;

相对湿度: $\leq 85\%$ 。

6.2 环境测试舱标准运行条件

温度: $(23 \pm 1)^{\circ}\text{C}$;

相对湿度: $(50 \pm 5)\%$;

空气交换率: $(1.00 \pm 0.03) \text{ h}^{-1}$ 。

6.3 校准用标准样品

校准应使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质, 见表 4 和表 5。

表 4 校准用标准散发源

标准物质/标准样品	舱内污染物浓度 c mg/m^3	散发速率标称值 $\tilde{e}_s$ mg/h	相对扩展不确定度, $k=2$
甲苯标准散发源	$0.1 \leq c \leq 0.5$	$c \times V \times N$	$\leq 10\%$
正十二烷标准散发源	$0.05 \leq c \leq 0.2$	$c \times V \times N$	$\leq 10\%$
注:			
1 V 指环境测试舱的容积, m^3 。			
2 N 指环境测试舱设置的空气交换率, h^{-1} 。			

表 5 校准用标准样品

标准物质/标准样品	浓度标称值 $\mu\text{g}/\text{mL}$	相对扩展不确定度, $k=2$
乙腈中甲醛-DNPH 溶液	100	2%
甲醇中 9 种 VOC 混合溶液(III)	1000	2%

6.4 校准仪器及其他设备

各计量特性参数使用设备及要求见表 6。

表6 环境测试舱各计量特性参数所用设备及要求

序号	计量特性	设备名称	要求
1	温度	温度测量标准	测量范围: 10℃~65℃, 分辨力: 不低于 0.01℃, 最大允许误差 $\pm(0.15^\circ\text{C}+0.002 t)$
	湿度	湿度测量标准	测量范围: 5%RH~100%RH, 分辨力: 0.1%RH。最大允许误差: $\pm 2.0\%$ RH。
2	背景浓度 TVOC/VOCs	气相色谱-质谱联用仪	符合 JJF 1164《气相色谱-质谱联用仪校准规范》要求
	甲醛	液相色谱仪	符合 JJG 705《液相色谱仪检定规程》
3	回收率	电子天平	至少精确至 0.0001 g, I 级(分度值: 0.1 mg), 根据实际需要可选择精确至 0.00001 g 的电子天平。(I 级, 分度值: 0.01 mg)
		气相色谱-质谱联用仪	符合 JJF 1164《气相色谱-质谱联用仪校准规范》要求
4	空气交换率	流量校准装置	最大允许误差(按量程的百分数计算): $\pm 1.0\%$
5	空气流速	热球式风速仪	精度 0.05 m/s, 准确度等级: A 级
6	微压差	数字压力计	最大允许误差(按量程的百分数计算): $\pm 0.2\%$

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前准备

7.1.1 容积

7.1.1.1 核查要求

表7 环境测试舱容积核查要求

舱规格	最大允许相对误差
$0.02\text{ m}^3 \leq V \leq 1\text{ m}^3$	$\pm 3\%$
$1\text{ m}^3 < V \leq 20\text{ m}^3$	$\pm 2\%$
$20\text{ m}^3 < V \leq 55\text{ m}^3$	$\pm 2\%$

7.1.1.2 核查方法

准确测量环境测试舱内胆的长、宽、高尺寸, 计算舱体容积。舱内风扇、传感器等所占体积不计, 舱内倒角引起的容积变化不计。

7.1.2 密闭性

7.1.2.1 核查要求

环境测试舱密闭性应满足如下要求之一:

- 恒压检漏法: 在 1 kPa 正压(表压)时, 舱内空气泄漏量 $V_L \leq \text{舱容} \times 0.5\%/\text{min}$;
- 流量差法: 舱内空气泄漏率 $\omega \leq 5\%$ 。

7.1.2.2 核查方法

环境测试舱在本规范 6.2 规定的条件下进行测试。

a) 恒压检漏法

——除加压送气口外，所有其他工作孔洞全部封闭，包括舱门、所有通风管道、采样口及其他预留舱内孔洞或管道；

——对环境测试舱充入高纯氮气或洁净空气，使舱内压力达到 1 kPa 正压，随后停止充气；

——继续向舱内充气，通过充气管路上的调节阀调整补气量，以维持舱内压力 1 kPa，每隔 1 min 记录一次充气管路上流量计的读数，此数即为漏气量，测试持续时间不宜超过 5 min，取平均值，计为泄露量。

b) 流量差法

用精度不低于 1% 的流量计同时测量测试舱进气口的流量 V_1 和出气口的流量 V_2 ，累计 1 h，计算两处测量结果的差值，计为泄露量，泄漏率按公式(1)计算：

$$\omega = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

ω ——泄漏率，%；

V_1 ——环境测试舱进气口累计 1 h 的流量， m^3 ；

V_2 ——环境测试舱出气口累计 1 h 的流量， m^3 。

7.2 温度和湿度

温度和相对湿度按照 JJF 1101—2019 中 7.2 规定的方法进行。

7.3 背景浓度

环境测试舱在标准运行条件下空载运行不少于 6 h，采集舱中空气，测定甲醛、TVOC、单一挥发性化合物浓度。

甲醛浓度按照 HJ 683 的规定进行，TVOC、单一挥发性化合物浓度按照 GB/T 18883—2002 的规定进行。

7.4 回收率

7.4.1 标准散发源准备

在本规范 6.2 规定的环境测试舱标准运行条件下，根据环境测试舱的容积及设置的空气交换率，为确保舱内甲苯浓度在 $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 0.5 \text{ mg/m}^3$ 之间或正十二烷浓度在 $0.05 \text{ mg/m}^3 \sim 0.2 \text{ mg/m}^3$ 之间，选择合适散发速率的散发源。

7.4.2 目标物初始浓度测试

环境测试舱在本规范 6.2 规定的条件下空载运行不少于 6 h，按照 GB/T 18883—2002 的规定测定环境测试舱内甲苯或正十二烷初始浓度(c_1)。

7.4.3 目标物散发与测试

将标准散发源准确称重(m_0), 立即放入环境测试舱底部中心位置, 放入时刻计为“0”时。在 (72 ± 1) h 时采集舱内空气, 按照 GB/T 18883—2002 的规定测定甲苯或正十二烷终止浓度(c_2)。空气采集完成后立即取出散发源, 称量其质量(m_1), 并精确记录取出时刻的准确时间(t), 精确到分。

注:

- 1 72h 采样时注意采气体积要适宜, 确保不发生穿透现象, 必要时采用串联吸附管的方式进行采样。
- 2 如果使用已知散发速率(e_s)的标准散发源, 可不进行称重。

7.4.4 回收率计算

环境测试舱的回收率按公式(2)~(4)计算:

$$R = \frac{c_2 - c_1}{c_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$c_0 = \frac{e_s}{N \times V} \quad (3)$$

$$e_s = \frac{m_0 - m_1}{t} \quad (4)$$

式中:

R ——回收率, %;

c_2 ——72 h 后测定的甲苯或正十二烷的舱内浓度, mg/m^3 ;

c_1 ——测试开始时甲苯或正十二烷的本底浓度, mg/m^3 ;

c_0 ——标准散发源在舱中达到动态平衡时的理论浓度, mg/m^3 ;

N ——空气交换率, h^{-1} ;

V ——环境测试舱的容积, m^3 ;

t ——测试持续时间, h;

e_s ——标准散发源的散发速率, mg/h ;

m_0 ——标准散发源起初质量, mg;

m_1 ——散发时间 t 后标准散发源质量, mg。

7.5 空气交换率

环境测试舱在 6.2 规定的条件下运行 1 h 后, 应用以下两种方法之一进行空气交换率的校准。

a) 对环境测试舱的流量计进行校准

浮子流量计按照 JJG 257—2007 中 7.3.6(2) 气体流量计的检定中容积法进行校准。

质量流量计按照 JJG 1132—2017 中 7.2.4 规定方法进行校准。

b) 测量环境测试舱进气口的流量

在环境测试舱空载状态下,测量一定时间(>1h)内进气口的流量值,求每小时的流量平均值,与环境测试舱的容积之比,计算得出空气交换率。

7.6 空气流速

用热球式风速计测定环境测试舱中空气流速,测试时布点要求见表8。

表8 空气流速测试布点要求

舱规格	布点个数	布点方式
$0.02\text{ m}^3 \leq V \leq 1\text{ m}^3$	1	几何中心
$1\text{ m}^3 < V \leq 20\text{ m}^3$	n	沿长度方向中心线每隔0.5 m设置一个点
$20\text{ m}^3 < V \leq 55\text{ m}^3$	n	沿对角线四个方向从中心点每隔0.5 m设置一个点

多点测试时,各点测定值的算术平均值为最终结果。

7.7 微压差

按照 JJG 875—2019 中 7.3.6 进行校准。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映。校准证书或校准报告应至少包括如下信息:

- 标题:“校准证书”;
- 实验室名称和地址;
- 进行校准的地点(如果与实验室的地址不同,需说明进行校准的地点);
- 证书的唯一性标识(如编号),每页及总页数的标识;
- 送校单位的名称和地址;
- 被校对象的描述和明确标识;
- 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收日期;
- 校准所依据的技术规范的标识,包括名称和代号;
- 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- 校准环境的描述;
- 校准结果及测量不确定度的说明;
- 对校准规范的偏离的说明;
- 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识;
- 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- 未经实验室书面批准,不得部分复制证书或报告的声明;
- 经校准的环境测试舱,发给校准证书或校准报告,加盖校准印章。

9 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过1年。

由于复校时间间隔的长短是由设备的使用情况、使用者、设备本身质量等诸因素所决定的，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。



附录 A

建材产品挥发物检测用环境测试舱校准记录参考格式

A.1 基本情况

校准申请单位		申请单位地址	
制造单位		器具编号	
校准日期		校准员	
证书编号		核验员	
实验室名称			
实验室地点			
环境条件			
温度/℃		相对湿度/%	
校准所用主要标准器具			
计量参数	检测依据	校准器具 /标准品	测量范围 编号 准确度等级/ 测量不确定度 证书号 有效期至
温度和湿度			
背景浓度	甲醛		
	TVOC 等		
回收率			
空气交换率			
空气流速			
微压差			

A.2 校准结果

A.2.1 背景浓度

表 A.1 背景浓度 TVOC 及单一挥发性化合物测试用记录表格 1

环境测试舱 参数	实测容积/ m^3		空气交换率 N/h^{-1}	
	设置温度/℃		相对湿度/%	
检测依据				
采样条件	采样流量 $v/(\text{L}/\text{min})$		采样时间 t/min	
	采样温度 $T/^\circ\text{C}$		大气压 P/kPa	
	标准采样体积 V/L			

检测项目	检测记录				
	样品保留时间 min	样品质量 m_1 μg	空白质量 m_2 μg	浓度 ρ_x $\mu\text{g}/\text{m}^3$	备注
目标化合物					
苯					
甲苯					
二甲苯					
非目标化合物 总和					
TVOC					
标准曲线					
计算公式					
备注					

表 A.2 背景浓度 TVOC 及单一挥发性化合物测试用记录表格 2

检测依据	同目标化合物			
仪器设备	同目标化合物			
采样条件	同目标化合物			
检测项目	检测记录			
	样品保留时间 min	样品峰面积 S	空白峰面积 S_0	浓度 ρ_x $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
非目标化合物总和				
计算公式				
备注				

表 A.3 背景浓度甲醛测试用记录表

环境测试舱参数	实测容积/ m^3		空气交换率 N/h^{-1}		
	设置温度/ $^{\circ}\text{C}$		相对湿度/%		
检测依据					
仪器设备					
检测项目	检测记录				
检测项目	甲醛相对分子质量 M_1	DNPH 衍生物相对分子质量 M_2	甲醛-DNPH 浓度 c_a mg/L	空白的甲醛-DNPH 浓度 c_0 mg/L	甲醛浓度 C $\mu\text{g}/\text{m}^3$
甲醛	30	210			
标准曲线					
计算公式					
备注					

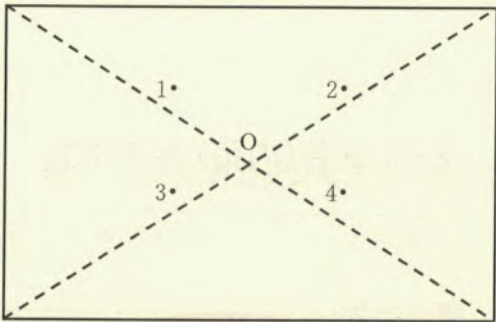
A.2.2 回收率

表 A.4 回收率测试用记录表

环境测试舱参数	实测容积/ m^3		空气交换量 $N/(\text{m}^3/\text{h}^{-1})$		
	设置温度/ $^{\circ}\text{C}$		相对湿度/%		
检测依据					
散发源信息	初始质量 m_0/g	72 h 后取出时质量 m_1/g			
空气采样条件	采样流量 $v/(\text{L}/\text{min})$	采样时间 t/min			
	采样温度 $T/^{\circ}\text{C}$	大气压 P/kPa			
	标准采样体积 V/L				
检测项目	检测记录				
	样品质量 m_1 μg	空白质量 m_2 μg	浓度 ρ_x $\mu\text{g}/\text{m}^3$	理论浓度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	回收率 %
甲苯					
TVOC	—				
标准曲线					
计算公式					
备注					

A.2.3 空气流速

A.2.3.1 空气流速测试点分布图



A.2.3.2 空气流速校准结果

表 A.5 空气流速校准结果记录表

环境测试舱参数	实测容积/ m^3		空气交换率 N/h^{-1}		
	设置温度/ $^{\circ}\text{C}$		相对湿度/%		
检测依据					
校准结果记录					
序号	0	1	2	3	4
平均值					

附录 B

校准证书(内页)参考格式

B.1 容积

容积示值：_____测定结果：_____

B.2 密闭性

测试方法：_____测试结果：_____

B.3 温度和湿度

B.3.1 布点示意图



B.3.2 校准结果

表 B.1 环境测试舱温湿度校准结果

校准参数	温度/℃	相对湿度/%
设定值		
上偏差		
下偏差		
均匀度		
波动度		
校准不确定度(k=2)		

B.4 背景浓度

测试前换气次数: _____

表 B.2 环境测试舱背景浓度测量结果

	技术要求/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	实测值/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	校准不确定度($k=2$)
TVOC	≤ 50.0		
甲醛	≤ 6.0		
苯	≤ 5.0		
甲苯	≤ 5.0		
二甲苯(邻、间、对)	≤ 5.0		

B.5 回收率

表 B.3 环境测试舱回收率校准结果

测试目标物	技术要求/%	实测值/%	校准不确定度($k=2$)
甲苯			
正十二烷			

B.6 空气交换率

表 B.4 环境测试舱空气交换率校准结果

测试方法	示数/ h^{-1}	实测值/ h^{-1}	校准不确定度($k=2$)

B.7 空气流速

B.7.1 空气流速测试点分布图

绘制实际测试时热球式风速计布置图。

B.7.2 空气流速校准结果

表 B.5 环境测试舱空气流速校准结果

测试方法	示数/(m/s)	实测值/(m/s)	校准不确定度($k=2$)

B.8 微压差

表 B.6 环境测试舱微压差校准结果

测试方法	技术要求/ Pa	实测值/ Pa	校准不确定度($k=2$)

附录 C

环境测试舱背景浓度 TVOC 测定不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 测试方法

在环境测试舱标准运行条件下空载运行不少于 6h, 采集测试舱中空气, 测定 TVOC 浓度。
TVOC 的测试按照 GB/T 18883—2002 的规定进行。

C.1.2 被校仪器

表 C.1 被校仪器

仪器名称	校准项目	校准介质
1 m ³ 环境测试舱	背景浓度 TVOC	环境测试舱内空气

C.1.3 校准所用主要标准器具

表 C.2 校准所用主要标准器具

测量仪器设备名称/标准样品	不确定度
TVOC 测试用标准样品	2%
气相色谱质谱联用仪	不确定度 $U_r=10\% (k=2)$

C.2 测量模型

环境测试舱内空气检测时:

①将采气体积换算成标准状态采样体积 V_0 :

$$V_0 = V \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0} \tag{C.1}$$

②用热解吸法时, 空气中 TVOC 浓度按公式 (C. 2) 计算:

$$c = \frac{S \times f}{V_0} \tag{C.2}$$

由公式 (C. 1)、(C. 2) 两式可得:

$$c = \frac{S \times f \times T \times P_0}{V \times T_0 \times P} \tag{C.3}$$

式中:

c ——空气中 TVOC 各成分的浓度, mg/m^3 ;

S ——样品峰面积;

V_0 ——标准状态采样体积, L;

V ——采样体积, L;

T_0 ——标准状态的绝对温度, 273 K;

T ——采样时采样点现场的温度(t)与标准状态的绝对温度之和, ($t+273$)K;

P_0 ——标准状态下的大气压力, 101.3 kPa;

P ——采样时采样点的大气压力, kPa;

f ——甲苯的响应系数。

C.3 不确定度分量的主要来源及其分析

模型中只有连乘或除, 且各分量不相关, 测量不确定度的主要来源可表示为公式(C.4):

$$u_c(c) = \sqrt{u_r^2(S) + u_r^2(f) + u_r^2(t) + u_r^2(P) + u_r^2(V)} \quad (\text{C.4})$$

式中:

$u_r(S)$ ——气相色谱质谱仪测定峰面积过程中引入的不确定度;

$u_r(f)$ ——响应系数引入的不确定度;

$u_r(t)$ ——采气点的温度引入的不确定度;

$u_r(P)$ ——压力的示值误差引入的不确定度;

$u_r(V)$ ——采气过程中采气体积引入的不确定度。

C.4 不确定度分量的评估

C.4.1 气相色谱质谱仪测定峰面积过程中引入的不确定度 $u_r(S)$

气相色谱质谱仪器遵循 JJF 1164—2018《气相色谱质谱联用仪校准规范》, 其引入的不确定度按矩形分布, 由气质联用仪校准证书中给出仪器的扩展不确定度 $U=10\%$, 即区间半宽度 $a=U=10\%$ 即由气质联用仪测定峰面积引入的 B 类相对标准不确定度:

$$u_r(S) = \frac{10\%}{\sqrt{3}} = 0.057735$$

C.4.2 响应系数引入的不确定度 $u_r(f)$

GB/T 18883—2002 附录 C 中 C.7.2 中用甲苯的响应系数计算未鉴定的挥发性有机化合物的浓度, 以求得 TVOC。此处甲苯响应系数 f 为甲苯的 m-S_{TIC} 制得标准曲线, 数学模型采用最小二乘法对标准系列的测量数据进行线性回归, 方程为 $y=bx+a$, y 为 TIC 峰面积, x 为物质质量, a 为截距, b 为斜率。用 10 μL 微量进样针吸取甲苯含量为 0.1 μg 、0.2 μg 、0.3 μg 、0.5 μg 、1.0 μg 的 1 μL 标液制作标准系列, 每个测量 2 次, 结果见表 1。

表 C.3 标准溶液测试结果

$x/\mu\text{g}$	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0
y_1	1 159 566	2 117 795	3 343 612	5 542 142	11 048 176
y_2	1 088 276	2 005 317	3 252 366	5 384 230	10 972 564
平均值 $\bar{y}$	1 123 921	2 061 556	3 297 989	5 463 186	11 048 176
$y=bx+a=11035626.5x-57385.4$					

由表中曲线反推得:

$$x = \frac{y + 57385.4}{11035626.5} \quad (\text{C. 5})$$

$$u_x^2 = C_y^2 u_y^2 + C_a^2 u_a^2 + C_b^2 u_b^2 \quad (\text{C. 6})$$

传播系数:

$$C_y = \frac{1}{b}, \quad C_a = -\frac{1}{b}, \quad C_b = -\frac{\bar{y} - a}{b^2}$$

C.4.2.1 计算回归直线的标准偏差和传播系数

(1) y 残差的标准偏差:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_j^n \sum_j^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{m \times n - 2}} \quad (\text{C. 7})$$

(2) a 的标准偏差:

$$S_a = S_y \times \sqrt{\frac{\sum_j^n x_i^2}{m \times n \times \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{C. 8})$$

(3) b 的标准偏差:

$$S_b = S_y \times \sqrt{\frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{C. 9})$$

式中:

n ——测量的点数, $n=5$;

m ——每个测量点数重复测量次数, $m=2$;

$m \times n - 2 = 5 \times 2 - 2 = 8$ 。

表 C.4 标准差数据计算中间结果

x_i	x_i^2	y_{ij}	$y_i=bx+a$	$(x_i-\bar{x})^2$	$(y_{ij}-y_i)^2$
0.1	0.01	1 159 566	1 046 177.25	0.102 4	12 857 008 627
0.1	0.01	1 088 276	1 046 177.25	0.102 4	1 772 304 752
0.2	0.04	2 117 795	2 149 739.9	0.048 4	1 020 476 636
0.2	0.04	2 005 317	2 149 739.9	0.048 4	20 857 974 044
0.3	0.09	3 343 612	3 253 302.55	0.014 4	8 155 796 759
0.3	0.09	3 252 366	3 253 302.55	0.014 4	877 125.902 5
0.5	0.25	5 542 142	5 460 427.85	0.006 4	6 677 202 310
0.5	0.25	5 384 230	5 460 427.85	0.006 4	5 806 112 345
1	1	11 048 176	10 978 241.1	0.336 4	4 890 890 238
1	1	10 972 564	10 978 241.1	0.336 4	32 229 464.41
$\bar{x}=0.42$	$\Sigma=2.78$	$\bar{y}=4 591 404.4$	—	$\Sigma=1.016$	$\Sigma=62 070 872 301$

由公式(C.7)计算:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_j \sum_i (y_{ij} - y_i)^2}{m \times n - 2}} = \sqrt{\frac{62070872301}{7}} = 94166.2$$

由公式(C.8):

$$S_a = S_y \times \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{m \times n \times \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = 94166.2 \times \sqrt{\frac{2.78}{5 \times 2 \times 1.016}} = 49257.3$$

由公式(C.9):

$$S_b = S_y \times \sqrt{\frac{1}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} = 94166.2 \times \sqrt{\frac{1}{1.016}} = 93421.8$$

C.4.2.2 计算分量标准不确定度

$$u_y^2 = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 \tag{C.10}$$

式中各个变量来源如下:

- (1) u_1 是直线标准差, S_y 按照正态分布, $u_1=S_y=94\,166.2$, 自由度为 8;
- (2) u_2 是示值分辨率引起的标准不确定度, 气质联用仪分辨率 $W_{1/2}=0.59u$, 按照均匀分布, 属于 B 类, $u_2=0.59u/\sqrt{3}=0.34u$, 自由度为 8;
- (3) u_3 标准溶液引起的不确定度:

①甲苯标准储备溶液浓度为 $1\,000\,\mu\text{g/mL}$ ，不确定度 1% ，按照均匀分布，属于 B 类，其标准不确定度为 $1\%/\sqrt{3}=0.0058\,\mu\text{g/mL}$ ，相对不确定度为 $0.0058/1000=5.8\times 10^{-6}$ ；

②标准储备液用 $1\,\text{mL}$ 移液器移液及稀释移液。 $1\,\text{mL}$ 移液器体积的不确定度：

$1\,\text{mL}$ 移液器，计量校准其最大容许差为 $0.01\,\text{mL}$ ，按均匀分布计算，其标准不确定度为： $0.01/\sqrt{3}=0.0058\,\text{mL}$ 。

温度差异引起体积的变化为： $1\times 4\times 2.1\times 10^{-4}=0.00084\,\text{mL}$ ，按均匀分布计算，其标准不确定度为： $0.00084/\sqrt{3}=0.0048\,\text{mL}$ 。

$1\,\text{mL}$ 移液器体积的标准不确定度为：

$$u_3(V)=\sqrt{(0.0058)^2+(0.0048)^2}=0.0075\,\text{mL}$$

相对不确定度为： $0.0075\,\text{mL}/1\,\text{mL}=0.0075$ 。

③工作曲线的标准样品引入的不确定度：

工作曲线配制及使用的移液器具见表 C.5：

表 C.5 工作曲线浓度点配制表

序号	系列标准溶液浓度 i $\mu\text{g/mL}$	使用储备液质量浓度 mg/L	使用储备液体积 V mL	移液工具	补充稀释液体积 V mL
1	100	1	0.1	1 mL 移液器	0.9
2	200	1	0.2	1 mL 移液器	0.8
3	300	1	0.3	1 mL 移液器	0.7
4	500	1	0.5	1 mL 移液器	0.5
5	1 000	1	1.0	1 mL 移液器	0

配制 $100\,\mu\text{g/mL}$ 、 $200\,\mu\text{g/mL}$ 、 $300\,\mu\text{g/mL}$ 、 $500\,\mu\text{g/mL}$ 、 $700\,\mu\text{g/mL}$ 标准工作液的不确定度：

$$\begin{aligned} u_r(c_{\text{标}1}) &= u_r(c_{\text{标}2}) = u_r(c_{\text{标}3}) = u_r(c_{\text{标}4}) \\ &= \sqrt{(0.0075)^2 + (0.0075)^2 + (5.8\times 10^{-6})^2} = 0.01060 \\ u_r(c_{\text{标}5}) &= \sqrt{(0.0075)^2 + (5.8\times 10^{-6})^2} = 0.0075 \end{aligned}$$

由建立工作曲线的标准样品引入的相对标准不确定度分量为：

$$u_r(c_s) = \max[u_r(c_{\text{标}1}), u_r(c_{\text{标}2}), u_r(c_{\text{标}3}), u_r(c_{\text{标}4}), u_r(c_{\text{标}5})] = 0.01060$$

④由微量进样针引入的不确定度

体积 $1\,\mu\text{L}$ ，由说明书得到相对标准偏差为 1% ，按均匀分布，属于 B 类， $u_{3(\text{inj})}=1\%/\sqrt{3}=0.0058$ 。

⑤按照最高浓度计算：

$$u_{3r} = \sqrt{u_r^2(c_s) + u_{\text{inj}}^2} = \sqrt{(0.01060)^2 + (0.0058)^2} = 0.01208$$

$$u_3 = 0.01208 \times 11035626.5 = 133310.4$$

(4) u_4 由未知溶液测量重复性引起的不确定度

对中间含量的 $0.5 \mu\text{g}$ 标准溶液进行 6 次重复测量, 峰面积响应如下表:

表 C.6 重复测量标准溶液峰面积

1	2	3	4	5	6	平均值 $\bar{y}$
5 542 142	5 384 230	5 532 169	5 402 135	5 612 123	5 312 456	5 464 209.1

$$u_4 = S(\bar{y}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}{n \times (n-1)}} = 281103.8, \text{ 自由度为 } 5, \text{ 由公式 C.10 计算:}$$

$$u_1 = \sqrt{94166.2^2 + 0.34^2 + 133310.4^2 + 281103.8^2} = 325051.2$$

传播系数:

$$C_y = \frac{1}{b} = \frac{1}{11035626.5} = 9.0615 \times 10^{-8}$$

$u_a = S_a = 49257.3$, 按照正态分布, 属于 A 类, 自由度为 8, 传播系数:

$$C_a = -\frac{1}{b} = -\frac{1}{11035626.5} = -9.0615 \times 10^{-8}$$

$u_b = S_b = 93421.8$, 按照正态分布, 自由度为 8, 传播系数 $C_b = 3.81721 \times 10^{-8}$ 。

根据公式 C.6, 响应系数的合成不确定度为:

$$u_x = \sqrt{(9.06 \times 10^{-8} \times 325051.2)^2 + (-9.06 \times 10^{-8} \times 49257.3)^2 + (3.82 \times 10^{-8} \times 93421.8)^2} = 0.030 \mu\text{g}$$

即以甲苯为响应系数的标准不确定度 $u_f = 0.030 \mu\text{g}$ 。

即响应系数引入的相对标准不确定度 $u_r(f) = 0.030/0.5 = 0.060$ 。

C.4.3 采气点的温度引入的不确定度 $u_r(t)$

采气时环境温度使用已校准的温湿度计测量, 属于 B 类不确定度, 校准证书中查得扩展不确定度 $U = 0.1^\circ\text{C}$ ($k=2$), 即区间半宽度 $a = U = 0.1^\circ\text{C}$, 矩形分布, $k = \sqrt{3}$, $u(t) = 0.1/\sqrt{3} = 0.0577^\circ\text{C}$, 则采样点的温度引入的相对不确定度 $u_r(t) = 0.0577/23.0 = 0.0025$ 。

C.4.4 压力的示值误差导致的不确定度 $u_r(P)$

采气时环境压力使用空盒气压表测量, 属于 B 类不确定度, 校准证书中查得 101.0 kPa 修正值 $= +0.3 \text{ hPa}$, 即区间半宽度 $a = +0.3$, 矩形分布, $k = \sqrt{3}$, $u(P) = 0.3/\sqrt{3} = 0.1732 \text{ hPa} = 0.01732 \text{ kPa}$, 则压力的示值引入的相对不确定度 $u_r(P) = 0.01732/101.0 = 0.00017$ 。

C.4.5 采气过程中采样器采气体积的不确定度 $u_r(V)$

以恒流大气采样器采集环境测试舱空气样品, 采样流速 0.2 L/min , 采样时间 25 min , 此空气的采样体积为 5 L 。

数学模型为:

$$V = v \times t$$

式中:

V ——采气体积, L;

v ——采气流速, L/min;

t ——采气时间, min。

模型为相乘关系, 故采气体积的相对标准不确定度 $u_r(V) = \sqrt{u^2(v) + u^2(t)}$ 。

C.4.5.1 采样流速的不确定度 $u_r(v)$

恒流大气采样器由校准证书提供校准值, 所用流量计通过皂膜流量计校准, 属 B 类不确定度。区间半宽度 $a = U = 2.1\%$, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 则其相对标准不确定度 $u_r(v) = 2.1\% / \sqrt{3} = 0.0121$ 。

C.4.5.2 采样时间的不确定度 $u_r(t)$

所用的流量计经过校准, 采样时间的不确定度属 B 类。区间半宽度 $a = 0.04\%$, 按矩形分布, $k = \sqrt{3}$, 其相对标准不确定度 $u_r(t) = 0.04\% / \sqrt{3} = 0.00023$ 。

C.4.5.3 采样体积的相对标准不确定度 $u_r(V)$

$$u_r(V) = \sqrt{0.0121^2 + 0.00023^2} = 0.0121$$

C.5 合成标准不确定度

本评定中涉及的相对标准不确定度分量见表 C.6:

表 C.7 相对标准不确定度分量一览表

分量	不确定度来源	相对标准不确定度分量 u_r
$u_r(S)$	气相色谱质谱仪测定峰面积	0.0577 35
$u_r(f)$	响应系数	0.060
$u_r(t)$	采气点的温度	0.002 5
$u_r(P)$	压力的示值误差	0.000 17
$u_r(V)$	采气体积	0.012 1

TVOC 浓度的合成标准不确定度: $u_r(c) = \sqrt{u_r^2(S) + u_r^2(f) + u_r^2(t) + u_r^2(P) + u_r^2(V)} = 0.084$, 测得环境测试舱背景浓度 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, $u(c) = 50 \times 0.084 = 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

C.6 扩展不确定度与测量结果的表示

取包含因子 $k=2$, $U=8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

本次测量不确定度评定结果可表示为: $(50 \pm 8) \mu\text{g}/\text{m}^3$, $k=2$ 。

附录 D

环境测试舱背景浓度甲醛测定不确定度评定示例

D.1 概述

D.1.1 测试方法

设定环境测试舱的温度、湿度、换气率的参数，空载运行一定时间后，依据 HJ 683，对环境测试舱内的甲醛背景浓度进行测定。使用恒流大气采样器抽取环境测试舱内空气(50L)，用 DNPH 柱吸收环境测试舱舱内空气的甲醛，采集完成后，用乙腈洗脱，转移容量瓶中，用液相色谱仪测定甲醛-DNPH 衍生物浓度，计算得出环境测试舱中甲醛的背景浓度。

D.1.2 被校仪器

表 D.1 被校仪器

仪器名称	校准项目	校准介质
1 m³环境测试舱	背景浓度甲醛	环境测试舱内空气

D.1.3 校准所用主要标准器具

表 D.2 校准所用主要标准器具

测量仪器设备名称	不确定度或准确度
甲醛-DNPH 有证标准样品	不确定度 2%
液相色谱仪	测量重复性 R=0.3%

D.2 测量模型

D.2.1 测量方法及数学公式

依据标准 HJ 683，甲醛的释放量：

$$V_s=V\times\frac{T_r}{T}\times\frac{P}{P_r} \tag{D.1}$$

$$\rho=\frac{\rho_1\times V_1}{V_s} \tag{D.2}$$

式中：

- ρ——样品中甲醛的质量浓度，mg/m³；
- ρ₁——从校准曲线上查得甲醛的浓度，μg/mL；
- V₁——洗脱液定容体积，mL；

V_s ——标准状态下的采样体积, L;

V ——实际采样体积, L;

T_r ——标准状态的绝对温度, 273.15 K;

T ——采样时采样点的绝对温度, K;

P_r ——标准状态下的大气压力, 101.325 kPa;

P ——采样时采样点的大气压力, kPa。

D.2.2 标准不确定度来源

测量不确定度的主要来源是: 采气过程中采样器采气体积的不确定度 $u_r(c_{v_{air}})$; 移液器移取液体体积的不确定度 $u_r(c_{v_{sol}})$, 液相色谱仪测量后绘制的标准曲线浓度的不确定度分量 $u_r(s)$; 随机效应引入的不确定度分量 $u_r(w_2)$ 。

D.3 不确定度评定

D.3.1 采气过程中采样器采气体积的不确定度 $u_r(c_{v_{air}})$

采气过程中, 由系统效应引入的不确定度主要有采样器可能值区间的半宽度 a , 根据仪器说明书可知, 采样器的最大允许误差为: $\Delta = \pm 5\%$, 采气量为 50 L。则可能值区间的半宽度 $a = \Delta = \pm 2.5$ L, 属于均匀分布, $2.5/\sqrt{3} = 1.443$ L。

由采样器引入的相对标准不确定度为: $1.443 \text{ L}/50 \text{ L} = 0.0289$ 。

D.3.2 5 mL 移液器移液体积的不确定度 $u_r(c_{v_{sol}})$

5 mL 移液器, 计量校准其最大容许差为 0.03 mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.03/\sqrt{3} = 0.018$ mL。

温度差异引起体积的变化为: $5 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.0042$ mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.0042/\sqrt{3} = 0.0024$ mL。

5 mL 移液器体积的标准不确定度为: $u_3(V) = \sqrt{(0.018)^2 + (0.0024)^2} = 0.018$ mL, 相对不确定度为 $0.018 \text{ mL}/5 \text{ mL} = 0.0036$ 。

D.3.3 液相色谱仪测量后绘制的标准曲线浓度的不确定度分量 $u_r(c_s)$

D.3.3.1 100 mL 容量瓶体积的不确定度:

100 mL A 级容量瓶, 计量校准其最大容许差为 0.1 mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.1/\sqrt{3} = 0.058$ mL。

温度差异引起体积的变化为: $100 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.084$ mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.084/\sqrt{3} = 0.048$ mL。

100 mL 容量瓶体积的标准不确定度为:

$$u_1(V) = \sqrt{(0.058)^2 + (0.048)^2} = 0.075 \text{ mL}$$

相对不确定度为 $0.075 \text{ mL}/100 \text{ mL} = 0.00075$ 。

D.3.3.2 10 mL 移液器移液体积的不确定度

10 mL 移液器, 计量校准其最大容许差为 0.06 mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.06/\sqrt{3}=0.035$ mL。

温度差异引起体积的变化为: $10 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.0084$ mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.0084/\sqrt{3}=0.0048$ mL。

10 mL 移液器体积的标准不确定度为:

$$u_2(V) = \sqrt{(0.035)^2 + (0.0048)^2} = 0.035 \text{ mL}$$

相对不确定度为 $0.035 \text{ mL}/10 \text{ mL} = 0.0035$ 。

D.3.3.3 1 mL 移液器移液体积的不确定度

1 mL 移液器, 计量校准其最大容许差为 0.01 mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.01/\sqrt{3}=0.0058$ mL。

温度差异引起体积的变化为: $1 \times 4 \times 2.1 \times 10^{-4} = 0.00084$ mL, 按均匀分布计算, 其标准不确定度为: $0.00084/\sqrt{3}=0.00048$ mL。

1 mL 移液器体积的标准不确定度为:

$$u_3(V) = \sqrt{(0.0058)^2 + (0.00048)^2} = 0.0075 \text{ mL}$$

相对不确定度为 $0.0075 \text{ mL}/1 \text{ mL} = 0.0075$ 。

D.3.3.4 配制 $1 \mu\text{g/mL}$ 标准工作液的不确定度

甲醛标准储备液浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$, 不确定度为 $0.03/(2 \times \sqrt{3}) = 0.0087$ mL, 相对标准不确定度为 $0.0087/100 = 8.7 \times 10^{-5}$ 。

配制 $1 \mu\text{g/mL}$ 甲醛标准工作液为例:

取 10 mL $100 \mu\text{g/mL}$ 甲醛 $\xrightarrow{f_{10}}$ 100 mL $\Rightarrow 10 \mu\text{g/mL}$;

取 10 mL $\xrightarrow{f_{10}}$ 100 mL $\Rightarrow 1 \mu\text{g/mL}$;

$$f_{10} = \sqrt{\left[\frac{u(V_{100})}{100}\right]^2 + \left[\frac{u(V_{10})}{10}\right]^2} = \sqrt{(0.00075)^2 + (0.0035)^2} = 0.0036$$

配制 $1 \mu\text{g/mL}$ 甲醛标准工作液的相对不确定度为:

$$u_r(c_{\text{标}0}) = \sqrt{(0.0036)^2 + (0.0036)^2 + (8.7 \times 10^{-5})^2} = 0.0051$$

D.3.3.5 作曲线的标准样品引入的不确定度:

工作曲线配制及使用的移液器具见表 D.3:

表 D.3 工作曲线浓度点配制表

序号	系列标液含量 $m_{\text{标}i}$ μg	使用储备液质量浓度 mg/L	使用储备液体积 V mL	移液工具	移液工具规格 mL	补充吸收液体积 V mL
1	0.00	—	—	移液器	—	5.0
2	0.1	1	0.1	移液器	1、5	4.9
3	0.2	1	0.2	移液器	1、5	4.8
4	0.4	1	0.4	移液器	1、5	4.6
5	0.8	1	0.8	移液器	1、5	4.2
6	1.5	1	1.5	移液器	5、5	3.5
7	2.0	1	2.0	移液器	5、5	3.0

配制 0.1 μg 、0.2 μg 、0.4 μg 、0.8 μg 标准工作液的不确定度:

$$u_r(c_{\text{标}1}) = u_r(c_{\text{标}2}) = u_r(c_{\text{标}3}) = u_r(c_{\text{标}4}) = u_r(c_{\text{标}5}) \\ = \sqrt{(0.0075)^2 + (0.0036)^2 + (0.0051)^2} = 0.0098$$

配制 1.5 μg 、2.0 μg 标准工作液的不确定度:

$$u_r(c_{\text{标}6}) = u_r(c_{\text{标}7}) = \sqrt{(0.0036)^2 + (0.0036)^2 + (0.0051)^2} = 0.0072$$

由建立工作曲线的标准样品引入的相对标准不确定度分量为:

$$u_r(c_s) = \max[u_r(c_{\text{标}1}), u_r(c_{\text{标}2}), u_r(c_{\text{标}3}), u_r(c_{\text{标}4}), u_r(c_{\text{标}5}), u_r(c_{\text{标}6}), u_r(c_{\text{标}7})] \\ = 0.0098$$

D.3.3.6 工作曲线拟合引入的不确定度:

表 D.4 工作曲线回归表

序号	系列标液浓度 $m_{\text{标}i}$ μg	峰面积 A_i	回归含量 c_i mg/L
1	0.000	0.000	0.000
2	0.100	0.037	0.098
3	0.200	0.076	0.202
4	0.400	0.147	0.391
5	0.800	0.308	0.820
6	1.500	0.558	1.485
7	2.000	0.753	2.004

工作曲线为一次曲线(配制及结果见表 D.4), 根据最小二乘法原理, 由上表可得分析含量与峰面积有如下关系:

$$c_i = k_i \times A_i + a_0 \quad (\text{D. 3})$$

式中:

k_i , a_0 ——回归直线系数;

c_i ——分析物浓度, mg/L;

A_i ——峰面积;

由曲线拟合引入的待测样的相对标准不确定度为:

$$u_r(c_o) = \frac{u(c_o)}{c_o} = s \times k \times \frac{\sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_o - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}}}{c_o} \quad (\text{D. 4})$$

式中:

工作曲线斜率 $k=2.663$;

$$\text{回归曲线的标准差 } s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [C_i - (a_0 + k_i \times I_i)]^2}{n-2}} = 0.11 \text{ mg/L};$$

未知试样平行测定次数 $p=2$;

参与回归的点的数目 $n=7$;

工作曲线系列标样的含量平均值: $\bar{c} = (c_{\text{标1}} + c_{\text{标2}} + c_{\text{标3}} + c_{\text{标4}} + c_{\text{标5}} + c_{\text{标6}}) / 7 = 0.71 \text{ mg/L}$;

未知样测出强度后回归算出的含量值 $c_o = (1.758 + 1.762) / 2 = 1.760 \text{ mg/L}$;

相对不确定度为: $u_r(c_o) = 0.0022$ 。

D. 3. 4 随机效应引入的相对不确定度分量 $u_r(w_2)$

由于由随机效应引入的不确定度因素较多, 在此用合并样本标准差方法来计算。取历年 h 个同类分析数据(见表 D. 5)平行测定的分析值 (x_1, x_2) 之差 Δ , 根据贝塞尔公式求出差值 Δ 的实验标准差 $s(\Delta)$, 单次测量的标准差 $s(x_i)$ 与 $s(\Delta)$ 之间有 $\sqrt{2}s(x_i) = s(\Delta)$ 的关系, 故:

$$u_r(w_2) = \frac{s(x_i)}{c_o} = \frac{s(\Delta)}{\sqrt{2}c_o} = \frac{\sqrt{\frac{1}{2(h-1)} \sum_{i=1}^h (\Delta_i - \bar{\Delta})^2}}{c_o} \quad (\text{D. 5})$$

式中:

未知试样测出强度后回归计算出的含量值 $c_o = 0.0028$;

$$\bar{\Delta} = \frac{\sum_{i=1}^h |\Delta_i|}{h} \quad (\text{D. 6})$$

由于每次的平行测定过程从试样处理开始均为同步进行, 采用其差值进行统计, 系统

效应所带来的影响有项目抵消作用，其各个差值的差异反映了由随机效应所引入的不确定度。将表中的数据带入式可得： $u_r(w_2)=0.0035$ 。

表 D.5 历年同类分析数据统计表

i	1	2	3	4	5	6	7
x_{1i}	0.033	0.060	0.044	0.113	0.055	0.078	0.046
x_{2i}	0.035	0.059	0.044	0.110	0.056	0.080	0.042
$\Delta_i= x_{1i}-x_{2i} $	0.002	0.001	0.000	0.003	0.001	0.002	0.004
i	8	9	10	11	12	13	14
x_{1i}	0.022	0.030	0.032	0.036	0.016	0.223	0.028
x_{2i}	0.023	0.030	0.032	0.035	0.015	0.219	0.028
$\Delta_i= x_{1i}-x_{2i} $	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.004	0.000

D.4 计算合成标准不确定度计算

D.4.1 计算合成相对不确定度

本评定中涉及的相对标准不确定度分量见表 D.6：

表 D.6 相对标准不确定度分量一览表

分量	不确定度来源	标准不确定度分量 u_r
$u_r(c_{\text{vair}})$	采样器采样的不确定度	0.028 9
$u_r(c_{\text{vsol}})$	移液器体积的不确定度	0.003 6
$u_r(c_s)$	工作曲线拟合得到浓度的不确定度	0.002 2
$u_r(w_2)$	随即效应的不确定度	0.003 5

因各分量不确定度来源彼此独立不相关，故用本方法测定甲醛含量的相对合成标准不确定度为：

$$u_r(w)=\sqrt{[u_r(c_{\text{vair}})]^2+[u_r(c_{\text{vsol}})]^2+[u_r(c_s)]^2+[u_r(w_2)]^2}=0.0294=2.9\%$$

所以当环境测试舱甲醛背景测量结果为 6 μg/m³ 时，合成扩展不确定度：

$$U(w)=6\times 2\times 2.9\%=0.4\text{ }\mu\text{g/m}^3$$

本次测量不确定度评定结果可表示为：(6.0±0.4) μg/m³，k=2。

附录 E

环境测试舱回收率测定不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 测试方法

通过标准散发源对环境测试舱的回收率进行校准测试。将散发速率稳定的标准散发源放入待测试舱中，一定时间后，采集测试舱内空气，用气相色谱质谱测试散发源浓度，计算测试浓度与标准散发源理论浓度的比值得到环境测试舱的回收率。

E.1.2 被校仪器

表 E.1 被校仪器

仪器名称	温湿度参数	回收率范围/%
1 m ³ 环境测试舱	23℃，50%RH	80~120

E.1.3 校准所用主要标准器具

表 E.2 校准所用主要标准器具

测量仪器设备名称	不确定度或准确度
气相色谱质谱联用仪	不确定度 $U_{rDI}=10\% (k=2)$
电子天平	准确度 1 级

E.2 测量模型

E.2.1 数学模型

由本规范 7.4.4 中公式(1)、(2)、(3)合并得到：

$$R = \frac{(c_2 - c_1) \times N \times V \times t}{m_0 - m_1} \times 100\% \tag{E.1}$$

式中：

- R ——回收率，%；
- c_2 ——72 h 后测定的甲苯或正十二烷的环境测试舱中浓度，mg/m³；
- c_1 ——测试开始时甲苯或正十二烷的本底浓度，mg/m³；
- N ——空气交换率，h⁻¹；
- V ——环境测试舱的容积，m³；
- t ——测试持续时间，h；
- m_0 ——扩散装置起初质量，mg；

m_1 ——扩散一定时间 t 后扩散装置质量, mg。

E. 2.2 不确定度来源

重复测量引入的 A 类不确定度主要有: 浓度测量重复性引入的标准不确定度 u_1 ; 空气交换率引入的不确定度 u_2 ; 电子天平引入的质量称量 B 不确定度 u_3 ; 测量时间的计时器分辨力引入的 B 类不确定度 u_4 。

E. 2.2.1 浓度测量重复性引入的标准不确定度 u_1

在 23℃, 50%RH 条件下, 将甲苯标准散发源放入 1m³ 测试舱后, 测试浓度 7 次, 标准偏差 s 用式 (E. 2) 计算

表 E. 3 标准散发源放置于 1 m³ 环境测试舱浓度结果

序号	1	2	3	4	5	6	7
测得值/(mg/m ³)	1.644	1.394	1.630	1.483	1.418	1.633	1.626

$$s_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.11 \text{ mg/m}^3 \quad (\text{E. 2})$$

则 $u_1 = s_1 = 0.11 \text{ mg/m}^3$ 。

浓度测量引入的相对不确定度 $u_{1r} = 0.11/1.547 = 0.071\ 105$ 。

E. 2.2.2 空气交换率引入的不确定度 u_2

在 23℃, 50%RH 条件下, 监测环境测试舱的进气口端流量计的流量, 测试流量 7 次, 标准偏差 s 用式 (E. 3) 计算,

表 E. 4 1 m³ 环境测试舱空气交换率检测结果

序号	1	2	3	4	5	6	7
测得值	1.00	0.98	0.99	1.02	0.97	1.01	1.03

$$s_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = 0.02 \text{ h}^{-1} \quad (\text{E. 3})$$

则 $u_2 = s_2 = 0.02 \text{ h}^{-1}$, 即空气交换率引入的相对不确定度 $u_{2r} = 0.02/0.999 = 0.02$ 。

E. 2.2.3 质量称量引入的不确定度 u_3

电子天平在称量 2 g~5 g 质量的试样时, $U=0.1 \text{ mg}$, 不确定区间半宽度 $=0.1 \text{ mg}$, 服从均匀分布, 则天平引入的标准不确定度分量:

$$u_3 = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mg}$$

本次使用标准散发源样品称重质量为 3.580 9 g, 则由称量引入的相对不确定度 $u_{4r} =$

0.058/3.5809=0.01620。

E.2.2.4 测量时间的计时器分辨力引入的不确定度 u_4

试验用电子计时器在计时 1 h 最大允许误差±0.1 s，不确定区间半宽度=0.1 s，服从均匀分布，则计时器引入的标准不确定度分量：

$$u_4 = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.057735 \text{ h}$$

则由计时器引入的相对不确定度 $u_{s_r} = 0.057735/72 = 0.0008$ 。

E.3 标准不确定度分量汇总

表 E.6 标准不确定度分量汇总表

标准不确定度符号	不确定度来源	相对标准不确定度
u_1	浓度测量的重复性	0.0711 05
u_2	换气量测量的重复性	0.02
u_3	质量称量的重复性	0.016 20
u_4	计时的重复性	0.000 8

E.4 合成标准不确定度

E.4.1 测试回收率标准合成不确定度 u_c 计算

由于各分量相互独立，则回收率的相对合成不确定度 u_c 按下式计算：

$$u_{rc} = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2} = 7.56\%$$

本次测试回收率 110.1%，即标准不确定度 $u_c = 110.1\% \times 7.56\% = 8.32\%$ 。

E.4.2 扩展不确定度计算

本次测试回收率 110.1%，取包含因子 $k=2$ ，扩展不确定度 $U = k \times u_c = 17\%$ 。

本次测量不确定度评定结果可表示为：(110.1±17)%， $k=2$ 。

附录 F

环境测试舱空气流速测定不确定度评定示例

F.1 概述

F.1.1 测试方法

按照本校准规范对空气流速的校准要求,对 1 m^3 容积的环境测试舱内空气流速进行校准测试,按照本规范中表 6 的布点要求,将手持式热球风速计放置于环境测试舱几何中心位置,关闭舱门。隔 10min 记录一次仪器显示数值,持续 1h。与设定值作比较,计算得出流量偏差。

F.1.2 被校仪器

表 F.1 被校仪器

仪器名称	温湿度参数	空气流速设定范围/(m/s)
1 m^3 环境测试舱	23°C , 50%RH	0.1~0.3

F.1.3 校准所用主要标准器具

表 F.2 校准所用主要标准器具

测量仪器设备名称	不确定度
手持式热球风速计	$U=1.5\% (k=2)$

F.2 测量模型

环境测试舱空气流速检测时,环境测试舱流速 v 设置为 0.1 m/s ,1h 后将进气口流量值与设定值相比较。根据上述测量原理建立测量模型为:

$$\delta = |v - 0.1| \quad (\text{F.1})$$

式中:

δ ——流速与设定值的差值, m/s ;

v ——热球风速计在进气口显示的风速值, m/s 。

F.3 计算灵敏系数

灵敏系数:

$$c_1 = \frac{\partial \delta}{\partial v} = 1$$

所以环境测试舱空气流速测量不确定度等于风速测量不确定度。

F.4 评定输入量(影响量)的不确定度

测量不确定度的主要来源是：重复性引入的不确定度 u_1 ，热球风速计引入的不确定度 u_2 ，热球风速计分辨力引入的不确定度 u_3 。

F.4.1 重复性引入的不确定度 u_1

以环境测试舱设置 v 为 0.1m/s 为例，环境测试舱运行稳定后，将热球风速计放置在舱的几何中心处，此时为测试开始时间，每 10min 读取并记录热球风速计示数一次，累计 1h ，共记录 6 次。属于 A 类评定，可以通过多次重复测定的标准偏差来评定。测量结果如表 F.3 所示。

表 F.3 6 次风速测量结果

次数	1	2	3	4	5	6	平均值
$v/(\text{m/s})$	0.11	0.12	0.10	0.11	0.10	0.12	—
$\delta/(\text{m/s})$	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01

利用贝塞尔公式计算得到单次实验的标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\delta - \bar{\delta})^2}{(6-1)}} = 0.0089$$

得到测定过程中由重复性引入的 A 类不确定度为：

$$u_1 = \frac{s}{\sqrt{6}} = \frac{0.0089}{\sqrt{6}} = 0.3633\%$$

F.4.2 热球风速计引入的不确定度 u_2

热球风速计引入的不确定度按 B 类评定。根据省级法定计量机构出具的校准证书报告，热球风速计的相对扩展不确定度为 $u_r = 0.6\%$ ， $k=2$ 。

则由热球风速计引入的标准不确定度分量：

$$u_2 = \frac{u_r}{2\sqrt{3}} = 0.1732\%$$

F.4.3 热球风速计分辨力引入的不确定度 u_3

校准计分辨力为 0.01m/s ，按均匀分布，则引入的不确定度为：

$$u_3 = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.2887\%$$

F.5 合成相对标准不确定度

F.5.1 不确定度分量表格

表 F.4 相对标准不确定度分量一览表

分量	不确定度来源	标准不确定度分量 u_r
u_1	重复性	0.363 3%
u_2	热球风速计	0.173 2%
u_3	热球风速计分辨力	0.228 7%

F.5.2 不确定度的合成计算

因各分量不确定度来源彼此独立不相关, 故用本设备测定空气流速的相对合成标准不确定度为:

$$u_{c,r}(w) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2} = 0.463\%$$

所以:

$$u(w) = u_{c,r}(w) = 0.463\% \times 0.1 \text{ m/s} = 0.0005 \text{ m/s}$$

F.5.3 扩展不确定度的表达

取包含因子 $k=2$, $U=k \times u(w) = 2 \times 0.0005 \text{ m/s} = 0.0010 \text{ m/s}$ 。

本次测量不确定度评定结果可表示为: $(0.1 \pm 0.001) \text{ m/s}$, $k=2$ 。



JJF(建材)182—2021

版权专有 侵权必究

*

书号: 155160·3021

定价: 51.00 元