



中华人民共和国国家标准

GB/T 36090—2018

气体分析 在线自动测量系统 质量保证指南

Gas analysis—Guide for quality assurance of on line automatic
measuring system

2018-03-15 发布

2018-10-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号代号	2
5 AMS 实验室评估(程序 1)	5
5.1 概述	5
5.2 AMS 功能测试	5
5.3 测量系统校准条件	5
5.4 不确定度评定与适用性评估	6
5.5 现场验证	11
5.6 报告	11
6 AMS 校准与变异性测试(程序 2)	12
6.1 概述	12
6.2 安装	12
6.3 功能测试	13
6.4 校准	13
6.5 变异性	16
6.6 报告	17
7 AMS 持续运行质量保证(程序 3)	17
7.1 概述	17
7.2 CUSUM 控制图	17
7.3 程序复位(初始化)	20
7.4 计算程序	20
7.5 精度下降的检验	21
7.6 漂移检验及必要的调整	21
8 年度监测程序(程序 4)	21
8.1 功能测试	21
8.2 SRM 并行测量	21
8.3 测试流程	22
8.4 变异性计算	23
8.5 校准函数的变异性和有效性检验	23
8.6 报告	23
9 记录与文档管理	23
附录 A (规范性附录) AMS 功能测试	24
附录 B (规范性附录) 线性测试	26

附录 C (资料性附录)	化学干扰物	28
附录 D (资料性附录)	紫外荧光法测定环境空气中二氧化硫含量适用性评定实例	30
附录 E (资料性附录)	校准函数的计算及变异性测试实例	34
附录 F (资料性附录)	零点及量程标准差计算实例	39
附录 G (资料性附录)	校准函数变异性测试实例	41
附录 H (资料性附录)	记录与文档管理	44

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。
本标准由中国石油和化学工业联合会提出。
本标准由全国气体标准化技术委员会(SAC/TC 206)归口。

本标准起草单位:西南化工研究设计院有限公司、成都益可同创科技有限公司、四川中测标物科技有限公司、西安鼎研科技股份有限公司、广东华特气体股份有限公司、上海华爱色谱分析技术有限公司、内蒙古自治区石油化工监督检验研究院、中国船舶重工集团公司第七一八研究所、苏州市华测检测技术有限公司、江苏新锐环境监测有限公司。

本标准主要起草人:何道善、陈雅丽、刘波、李旻、王维康、杨嘉伟、王显建、石兆奇、曹临君、廖恒易、陈艳珊、方华、杜娟、马坤佳、张玉广、黄维民、戴玄吏。



气体分析 在线自动测量系统 质量保证指南

1 范围

本标准规定了在线气体自动测量系统(AMS)的质量保证程序：
——程序 1,在 AMS 安装前,进行实验室评估,确认 AMS 的适用性；
——程序 2,在 AMS 安装后,对 AMS 进行校准并对测量变异性进行评估,确认 AMS 安装后的适用性；
——程序 3,在 AMS 运行中,检查测量精度、零点和量程漂移,确认 AMS 测量结果的质量；
——程序 4,年度监测程序,用以评估年度内 AMS 的运行、性能、校准函数和变异性的有效性。
本标准仅适用于 AMS 的质量保证,不包括数据采集和记录系统的质量保证。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。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。
GB/T 14850 气体分析 词汇(GB/T 14850—2008,ISO 7504:2001,IDT)
GB/T 27025 检测和校准实验室能力的通用要求(GB/T 27025—2008,ISO/IEC 17025:2005, IDT)
JJF 1059.1 测量不确定度评定与表示

3 术语和定义

GB/T 14850 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

自动测量系统 automated measuring system;AMS
现场永久安装的自动监测系统,包括分析仪、采样设备、试样预处理设备等。

3.2

标准参考方法 standard reference method;SRM
为了验证临时安装在现场的标准测量装置所用的方法。

3.3

CUSUM 图 CUSUM chart
漂移量和精度变化累积和控制图,与程序 1 中得到的不确定度分量进行比较。

3.4

漂移 drift
在无人值守期间,校准函数随时间的单调变化导致的测量值变化。

3.5

不稳定性 instability
在无人值守期间,由校准函数的变化引起的漂移和测量值的变化。

GB/T 36090—2018

3.6

仪器读数 instrument reading
不使用校正函数的情况下从 AMS 直接读取的测量值。

3.7

无人值守时间 period of unattended operation
运行特征保持在预定范围的最大允许时间间隔。

3.8

精度 precision
在规定的時間间隔內,连续零点读数之间、连续量程读数之间的一致性程度。

3.9

响应时间 response time
AMS 响应特性值突然变化的时间。

3.10

量程读数 span reading
模拟输入一个约为测量范围 80% 参数时的 AMS 仪器读数。

3.11

变异性 variability
SRM 和 AMS 并行测量之间的差的标准差。

3.12

零读数 zero reading
在 AMS 模拟输入含量参数为零时的仪器读数。

4 符号代号

下列符号代号适用于本文件。

a :校准函数的截距。

$\hat{a}$: a 的最佳估计。

b :校准函数的斜率。

$\hat{b}$: b 的最佳估计。

b_j :影响量 x_j 在 $C=c_{\text{test}}$ 中 c 的灵敏度系数。

$b_{j,\text{max}}$: b_j 的最大值。

C :被测的量。

c : C 的测量值。

c_{test} :规定(指定)测量不确定度下 C 的测量值。

D_i :SRM 测量值 y_i 与 AMS 校准值 $\hat{y}_i$ 之差。

$\overline{D}$: D_i 的平均值。

D_{adjust} :在检测到漂移的情况下,AMS 进行调整的量。

d_i :AMS 的当前读数和参考值之间的差。

d_{i-1} :AMS 的前一次读数与参考值之间的差。

E :规定限值。

$f(y_i)_{\text{cal}}$:解析函数;排除受影响量影响的输入量函数。

h_s :检测精度减少的检验值。

h_x :检测漂移的检验值。

I_j :测量值的变化率和 $C=c_{\text{test}}$ 中的干扰值 x_i 的相关变化。

k :包含因子。

k_s :标准偏差暂定总和计算常数。

k_v :变异性检验值。

k_x :正负差暂定值和计算常数,AMS 调整计算常数。

LV:限值。

m :影响量的总数。

n :输入量的总数。

N :并行测量对的样本数量。

$N(s)$:标准差不为零时的读数次数。

$N(\text{pos})$:检测到正差时的读数次数。

$N(\text{neg})$:检测到负差时的读数次数。

P :百分比值。

s_p :AMS 的标准差临时总和(程序 3)。

s_t :在时间 t ,AMS 的标准差临时总和(程序 3)。

s_{t-1} :在时间 $t-1$,AMS 的标准差临时总和(程序 3)。

s_D :并行测量中差值 D_i 的标准差。

$s[c(x_j)]$: $C=c_{\text{test}}$ 中 x_j 得出的 c 的标准差。

$s(x_j)$: $C=c_{\text{test}}$ 中 x_j 的标准差。

$s_{\text{inst}}(y_i)$:由于不稳定的随机部分引起的 y_i 的标准差。

$s_r(y_i)$:输入量 y_i 的重复性标准差。

$s_R(y_i)$:输入量 y_i 的复现性标准差。

$s(\hat{y}_i)$:输入量 Y_i 实验测定的校准值的标准差。

$t_{0.975}$:概率为 97.5% 的 t 分布。

U_C : $C=c_{\text{test}}$ 中 c 的合成扩展不确定度(95% 的置信区间)。

U_{req} : $C=c_{\text{test}}$ 中 c 的规定(或要求)扩展不确定度(95% 的置信区间)。

u_c : $C=c_{\text{test}}$ 中 c 的合成标准不确定度。

$u(b_j)$: $C=c_{\text{test}}$ 中 b_j 的标准不确定度。

$u[c(x_j)]$: $C=c_{\text{test}}$ 中影响量 x_j 引起的测量值 c 的扩展不确定度分量。

$u(x_j), u(\Delta x_j)$:测量和相关校准间的 x_j 差的标准不确定度。

u_p :标准不确定度分量。

$u[\hat{c}(\hat{y}_i)]$: c 的标准不确定度分量(输入量 Y_i 的实验性测定的校准函数的不确定度)。

$u_{\text{fit}}[c(y_i)]$: c 的标准不确定度分量(输入量 Y_i 的校准函数的失拟)。

$u_{\text{inst}}[c_i(y_i)]$: c 的标准不确定度分量(输入量 Y_i 的不稳定性随机不确定度)。

$u_r[c(y_i)]$: c 的标准不确定度分量(输入量 Y_i 的重复性)。

$u_R[c(y_i)]$: c 的标准不确定度分量(输入量 Y_i 复现性)。

u_{req} :测量值的最大允许标准不确定度。

$u(y_i)$:输入量 Y_i 的标准不确定度。

u_{inst} :由不稳定性引起的标准不确定度。

u_{temp} :由温度的影响引起的标准不确定度。

u_{pres} :由压力的影响引起的标准不确定度。

u_{volt} : 由电压的影响引起的标准不确定度。

u_{others} : 任何其他可能会影响起点读数和量程读数的标准不确定度。

w_i : 输入量 Y_i 的加权因子; 一阶导数 $\frac{\partial f(y_1, \dots, y_n)}{\partial y_i}$ 。

X : 影响量。

X_j : 第 j 个影响量。

x_j : X_j 的值。

$x_{j,\text{cal}}$: 校准中影响量 X_j 的值。

$x_{j,\text{max}}$: 影响量 x_j 的最大值。

$x_{j,\text{min}}$: 影响量 x_j 的最小值。

x_i : 在 AMS 的测量条件下 AMS 获得的第 i 个测量信号。

$\bar{x}$: AMS 测量信号 x_i 的平均值。

x_t : t 时的参考值(程序 3)。

Y : 输入量(程序 1)。

Y_i : 第 i 个输入量(程序 1)。

y_i : Y_i 的值(程序 1)。

$y_{i,\text{fit}}$: $C=c_{\text{test}}$ 中输入量 y_i 的线性(程序 1)。

y_i : SRM 得到的第 i 个结果。

$\bar{y}$: SRM 结果 y_i 的平均值。

$y_{i,s}$: 标准条件下 SRM 的值。

$y_{s,\text{min}}$: 标准条件下 SRM 的最小值。

$y_{s,\text{max}}$: 标准条件下 SRM 的最大值。

$\hat{y}_i$: 由校准函数从 AMS 测量信号 x_i 计算的“真值”的最佳估计值。

$\hat{y}_{i,s}$: 在标准条件下从 AMS 测量信号 x_i 计算的“真值”的最佳估计值。

y_t : 在 t 时 AMS 的实际仪器读数(程序 3)。

Z : 偏移量(AMS 零点读数与零的差值)。

$\Sigma(\text{pos})_p$: AMS 正漂移的临时总和。

$\Sigma(\text{pos})_t$: 在时间 t 时的 AMS 正漂移的总和。

$\Sigma(\text{pos})_{t-1}$: 前一次($t-1$ 时)AMS 正漂移的总和。

$\Sigma(\text{neg})_p$: AMS 负漂移的临时总和。

$\Sigma(\text{neg})_t$: 在 t 时的 AMS 负漂移的总和。

$\Sigma(\text{neg})_{t-1}$: 前一次($t-1$ 时)AMS 负漂移的总和。

s_{AMS} : 在程序 3 中使用的 AMS 的标准差。

α : 显著性水平。

ϵ_i : y_i 与期望值之间的偏差。

σ_0 : 要求(或规定)的不确定度。

$\Delta c(x_j)$: 由 x_j 导致的 c 的系统偏差。

$\Delta c(x_{j,p})$: 校准后, 影响量 x_j 的最大正向改变引起的 c 的变化; 注意包括值的符号。

$\Delta c(x_{j,n})$: 校准后, 影响量 x_j 的最大负向改变引起的 c 的变化; 注意包括值的符号。

Δx_j : 测量与相应校准间 x_j 的差。

$\Delta x_{j,p}$: 测量与相应校准间 x_j 的最大正差。

$\Delta x_{j,n}$: 测量与相应校准间 x_j 的最大负差。

5 AMS 实验室评估(程序 1)

5.1 概述

在 AMS 现场安装前,应按程序 1 对 AMS 进行实验室评估。

评估实验室应符合 GB/T 27025 规定。当工厂没有具备条件的实验室时,可聘请第三方实验室进行。

实验室评估程序(程序 1)内容包括:

- a) AMS 功能测试;
- b) AMS 不确定度评定及适用性评估;
- c) 对实验室评估结果进行现场验证;
- d) 确认 AMS 的适用性。

5.2 AMS 功能测试

功能测试应证明与 AMS 供应商(制造商)给定的技术指标一致。

AMS 的功能测试见附录 A,测试的主要内容包括:

- AMS 目视检查;
- 零点及量程检查;
- 漂移测试;
- 线性测试;
- 干扰测试;
- 响应时间测试等。

AMS 的线性测试见附录 B。

5.3 测量系统校准条件

5.3.1 总则

校准条件在测定影响量对测量值的影响的过程中将起到重要作用。每一输入量的校准都将涉及当时的校准条件,而在后续测量中任何校准条件的改变将导致偏差直至需要重新校准。为此,应按 5.3.2、5.3.3 确定校准条件。

在测量期间,如果校准定期进行,应确定相继校准之间影响量的变化。

5.3.2 化学影响量

指定在该领域化学干扰物 X_j 的最大值 $x_{j,\max}$ 。在排放气监测中,如果该值没有固定的信息,则使用附录 C 中给出的最大值。

指定化学干扰物 X_j 的最小值 $x_{j,\min}$,该值通常为零。

指定校准物质的给定值 $x_{j,\text{cal}}$ 。在通过 AMS 与 SRM 的平行测量进行校准时,通常用 $x_{j,\min}$ 和 $x_{j,\max}$ 的平均值作为 $x_{j,\text{cal}}$ 的值。

为了尽可能接近样本的基体,有时可通过加入已知量的测量成分来将校准物质直接引入样品气中。在此情况下,在随后的校准中化学影响量的值不是常量。可直接估计动态过程相继校准之间产生的化学干扰值的最大正负偏差。

5.3.3 物理影响量

如果物理影响量 X_j (例如,温度和压力)的值 x_j 在每次进行校准时都相同,则取该值作为 $x_{j,\text{cal}}$,且

$x_{j,\max}$ 和 $x_{j,\min}$ 应使用测量时影响量的最大和最小值。

如果校准时该估计值不相同,则直到下一次校准前,测量时发生的最大正负变化应分别直接取 $(x_{j,\max} - x_{j,\text{cal}})$ 和 $(x_{j,\min} - x_{j,\text{cal}})$ (注意值包含的符号)。

5.4 不确定度评定与适用性评估

5.4.1 概述

测量不确定度的评定原则及一般要求按 JJF 1059.1 规定。

被测量应被明确地定义。

应确认测量系统的性能有效。

应对测量程序的步骤(例如,取样、分析、后处理和校准)和材料(例如,标准物质)进行说明。

应明确说明要求的测量质量:

——要求的扩展不确定度 U_{req} (95%置信度);

——定义 U_{req} 的测试值 c_{test} ;

——定义 U_{req} 的平均时间。

评估流程如图 1 所示。

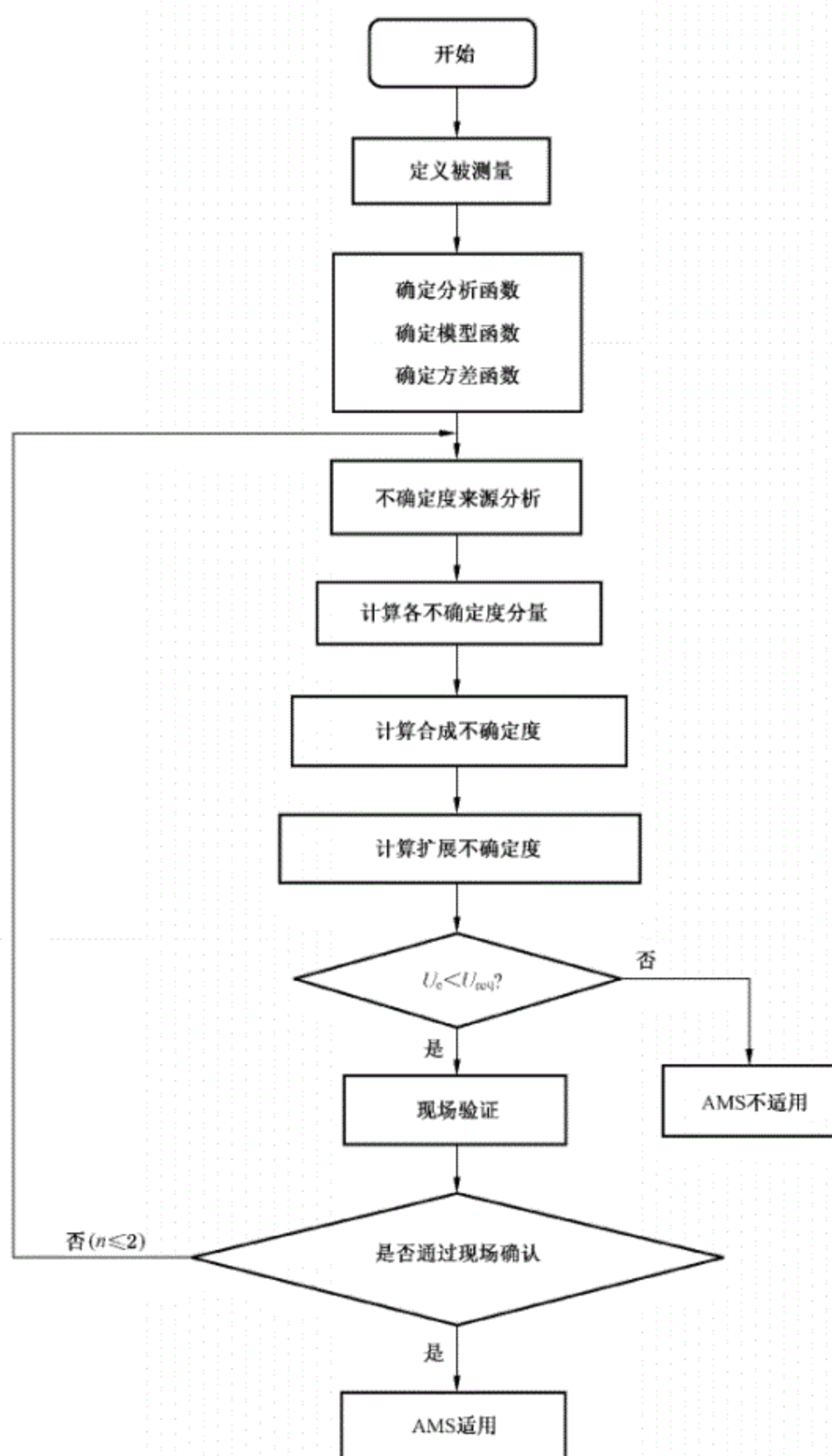


图1 适用性评估流程

5.4.2 解析函数、模型函数、方差函数

输入量 y_i 与测量值 c 之间的解析函数见式(1):

$$c = f(y_1, \dots, y_n) \quad \dots\dots\dots (1)$$

如果影响量 x_j 对测量值 c 产生修正项,则测量值 c 的通用模型函数见式(2):

$$c = f(y_1, \dots, y_n)_{\text{cal}} + \sum_{j=1}^m b_j \times (x_i - x_{j,\text{cal}}) \quad \dots\dots\dots (2)$$

如果输入与影响量不相关, c 的方差由式(3)得出:

$$\text{var}(c) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right)^2 \div \text{var}(y_i) + \sum_j b_j^2 \text{var}(x_j - x_{j,\text{ref}}) + \sum_j (x_j - x_{j,\text{ref}})^2 \times \text{val}(b_j) \quad \dots\dots\dots (3)$$

由式(3),合成标准不确定度 u_c 的平方为输入量和影响量的不确定度平方的加权总和,见式(4):

$$u_c^2 = \sum_i w_i^2 \times u^2(y_i) + \sum_j b_j^2 \times u^2(\Delta x_j) \quad \dots\dots\dots (4)$$

如果实验确定的灵敏度系数(b_j)的不确定度不可忽略,则项 $\sum \Delta x_j^2 u^2(b_j)$ 应包括在式(4)中。

5.4.3 不确定度来源分析

5.4.3.1 原则要求

不确定度来源应根据实际测量情况进行具体分析,特别应关注对测量不确定度影响最大的主要不确定度来源,既不应有重复,也不应有遗漏。

测量失误或任何突发事件不应当作不确定度来源。

并非所有不确定度来源都需要包含在计算方案内。任何不确定度分量不超过最大标准不确定度分量的 20%,则该不确定度来源可以忽略不计。

5.4.3.2 与响应时间相关的不确定度

响应时间是持续测量系统的不确定度来源。

测量值可能受之前的试样影响(滞后效应),或受采样过程(例如,混合、可逆吸附等)、或测试过程(例如,电子时间常数等)所影响,实际的影响将取决于被测量的响应时间。

要求:

- 响应时间应低于平均时间的 25%,此时其影响可忽略不计;
- 在高度动态条件下,在平均时间的 5% 内发生被测值的波动高于测试值(c_{test}),则响应时间应低于平均时间的 10%。此时其影响也可忽略不计。

5.4.3.3 与校准相关的不确定度

与校正相关的不确定度来源包括:

- 实验校准函数的偏差(偏离度、失拟);
- 标准样品或参考方法的不确定度;
- (仪器的)漂移/不稳定性等。

5.4.3.4 输入量的影响量

输入量的影响量包括:

- 气体中的可能改变测量值的成分;
- 可改变测量值的物理量,如温度、压力、辐射、电源电压和频率;
- 化学干扰物质;
- 操作者的影响等。

5.4.3.5 其他

其他各种不确定度因素包括:

- 采样和输送影响;
- 吸附、解吸效率;
- 噪音等。

5.4.4 不确定度分量的估计

5.4.4.1 总则

测量系统性能特性的值可能是一个声称值(制造商的说明)或是实际测定值。它们任一个都可以用于判定是否符合要求的测量质量。此过程中使用的值在测量程序中应具有代表性。

任何性能特性的值都可能造成测量不确定度,它的影响的量化只能在测试水平 $C=c_{\text{test}}$ 中进行。

例如,影响量 X_j 的影响包括系统偏差 $\Delta c(x_j)$ 和随机误差 $s[c(x_j)]$ 。以均方误差的平方根作为标准不确定度的计量,见式(5):

$$u[c(x_j)] = \sqrt{\Delta c^2(x_j) + s^2[c(x_j)]} \quad \dots\dots\dots (5)$$

影响量 (x_j) 的不确定度计算见式(6):

$$u(x_j) = \sqrt{\Delta x_j^2 + s^2(x_j)} \quad \dots\dots\dots (6)$$

如果一个影响量偏差的上限和下限已知,可通过式(7)计算来得到标准不确定度 $u(x_j)$:

$$u(x_j) = \sqrt{\frac{\Delta x_{j,p}^2 + (\Delta x_{j,p}) \times (\Delta x_{j,n}) + \Delta x_{j,n}^2}{3}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

这里假定量的概率分布是均匀(矩形)分布,例如,温度;注意包括 $\Delta x_{j,p}$ 和 $\Delta x_{j,n}$ 的符号。

如果两个极端值是零对称的,则式(7)转化为式(8):

$$u(x_j) = \frac{\Delta x_{j,p}}{\sqrt{3}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

通常,性能特性的值为实验测试的结果。除非此贡献被额定较小,与此计算相关的不确定度在此过程中应被视为一种附加贡献。

5.4.4.2 重复性和复现性

输入量的复现性可以包含多种不确定度来源,例如噪音、校准不确定度、不稳定性/漂移、操作者影响和环境的影响量等。

复现性只包含了不确定度来源影响的随机部分。同一样本的系统性影响应被另行处理。

根据式(9)用输入量的复现性标准偏差 $s_R(y_i)$ 计算 $C=c_{\text{test}}$ 的复现性标准不确定度 $u_R[c(y_i)]$:

$$u_R[c(y_i)] = w_i \times S_R(y_i) \quad \dots\dots\dots (9)$$

不确定度的所有来源可能被复现性覆盖,除了噪声,则不确定度的来源应在此过程中被单独引入。

根据式(10),用输入量 i 的重复性标准差 $s_r(y_i)$ 计算 $C=c_{\text{test}}$ 的重复性标准不确定度 $u_r[c(y_i)]$:

$$u_r[c(y_i)] = w_i \times s_r(y_i) \quad \dots\dots\dots (10)$$

5.4.4.3 线性

如果应用的线性校准函数与实际的校准函数不符,例如非线性,则称为线性失拟。对应于 $C=c_{\text{test}}$ 的 $Y_i=y_{i,\text{test}}$ 中的输入量 Y_i 测量的线性失拟量,为校准函数的 Y_i 的测量值和 $y_{i,\text{test}}$ 之间的差 $\Delta y_{i,\text{fit}}$ 。

对应测量值 c 的标准不确定度使用式(11)计算:

$$u_{\text{fit}}[c(y_i)] = w_i \times \Delta y_{i,\text{fit}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

如果线性失拟被规定为一个对称的上限和下限,例如,百分比值 $\pm P$,则可运用式(8)的等价式。

5.4.4.4 校准函数的不确定度

实验性的校准函数从测量中获得。因为测量次数有限,所以在应用函数中总是存在剩余不确定度。

确定对应于 $C=c_{\text{test}}$ 的 $Y_i=y_{i,\text{test}}$ 中输入量 Y_i 的校准函数的不确定度为标准差 $s(\hat{y}_i)$ 。根据式(12)计算对应测量值 c 的标准不确定度分量。

$$u[c(y_i)] = w_i \times s(y_i) \quad \dots\dots\dots (12)$$

5.4.4.5 不稳定性/漂移

对应于 $C = c_{\text{test}}$ 的 $Y_i = y_{i,\text{test}}$ 中输入量 Y_i 的测定值的变化用不稳定性表示,他包括漂移 $D(y_i)$ 的系统项和随机项 $s_{\text{inst}}(y_i)$ 。测量值 c 的标准不确定度用式(13)给出:

$$u_{\text{inst}}[c(y_i)] = w_i \sqrt{\frac{D^2(y_i) + s_{\text{inst}}^2(y_i)}{3}} \quad \dots\dots\dots (13)$$

如果不稳定性(漂移)被指定为一个对称的上限和下限,例如,每 q 天指定为百分比值 $\pm P$,则可用式(8)的等价式来计算标准不确定度。

5.4.4.6 选择性

选择性 I_j 表明测量值 c 的变化归因于干扰值 x_j 的变化,它相当于灵敏度系数 b_j 。

计算在 $C = c_{\text{test}}$ 中选定的每一个影响量 j 因失拟导致最大的正负偏差: $x_{j,p} = x_{j,\text{max}} - x_{j,\text{cal}}$ 和 $x_{j,n} = x_{j,\text{min}} - x_{j,\text{cal}}$,注意包含值的符号。在排放气检查中,除非另有规定,应使用附录 C 中的化学干扰物的范围。

在 $C = c_{\text{test}}$ 中获得所有影响量 X_j 的灵敏度系数(选择性) b_j 。

通过式(14)计算标准不确定度 $u[c(x_j)]$:

$$u[c(x_j)] = |b_j| \times u(x_j) \quad \dots\dots\dots (14)$$

式中的 $u(x_j)$ 通过式(7)和式(8)获得。

在不规定选择性作为常量的条件下,使用最大值 $b_{j,\text{max}}$,并通过式(15)来计算标准不确定度的分量 $u[c(x_j)]$:

$$u[c(x_j)] = \frac{|b_{j,\text{max}}|}{\sqrt{3}} \times u(x_j) \quad \dots\dots\dots (15)$$

物理影响量也应遵循此种方法。

如果不同干扰物在同一时间和相同比例下产生的偏差(即标准不确定度)相互关联,为了避免过低或过高估计此种加合效应,则应:

- 计算所有相关干扰物的标准不确定度;
- 归纳所有干扰物的标准不确定度对测量值的正向影响;
- 归纳所有干扰物的标准不确定度对测量值的负向影响;
- 以最高总值作为所有干扰物的代表值。

不相关的干扰物应分别处理。

5.4.5 合成标准不确定度

由式(16)计算所有标准不确定度分量 u_p 的合成标准不确定度 $u_c(c)$:

$$u_c = \sqrt{\sum_p u_p^2} \quad \dots\dots\dots (16)$$

5.4.6 扩展不确定度

由式(17)计算扩展不确定度 $U_c(c)$:

$$U_c = k \times u_c \quad \dots\dots\dots (17)$$

包含因子 k 的值由合成不确定度的有效自由度和包含概率确定。

合成标准不确定度的有效自由度由式(18)计算:

$$\nu_{\text{eff}} = \frac{u_c^4}{\sum_p \frac{u_p^4}{\nu_p}} \dots\dots\dots (18)$$

式中:

u_c ——合成标准不确定度;

u_p ——标准不确定度分量;

ν_p ——标准不确定度分量 u_p 的自由度。

通常,包含概率应大于 95%,包含因子 k 的值取 2 或 3。

5.4.7 适用性评估

把扩展不确定度与要求的值进行比较。如果满足式(19),则应按照 5.5 进行现场验证。如果不满足式(19),则不进行现场检定。

$$U_C < U_{\text{req}} \dots\dots\dots (19)$$

如果通过了现场验证,则 AMS 适用性被接受。

适用性评估示例参见附录 D。

5.5 现场验证

在最终接受 AMS 之前,应在现场条件下进行测量,以证明性能数据以及计算的测量不确定度符合现场条件。

现场测试时间至少 3 个月。

现场验证内容包括:

- 采样系统检查;
- 测量不确定度;
- 零点及量程漂移。

现场验证要求:

- 每 23 h 到 25 h 测试一次“零”点气和不同水平的量程气;
 - 每一含量水平测试过程应持续 30 min;
 - 开始时,每一工作日应检查设备的正确操作,记录任何故障及其发生时间、周期和性质。
- 当现场检定获得的扩展不确定度低于 U_{req} 时,则通过现场验证。

5.6 报告

报告至少应包含以下信息:

- AMS 的完整信息;
- 实验室的完整信息;
- 功能测试结果;
- AMS 评价的完整描述,应明确地说明全部评价或部分评价;
- 被测量及其要求的不确定度水平;
- 解析函数和输入量列表;
- 模型和方差函数,影响量的列表;
- 不确定度来源列表;
- 不确定度评估的现场操作条件;
- 扩展不确定度评定;
- 现场验证以及结果等。

6 AMS 校准与变异性测试(程序 2)

6.1 概述

所有被测量都应进行程序 2。

每个 AMS 应至少每 5 年或按照主管部门要求进行校准和验证试验。

当受到下列情况影响时,所有被测量应进行程序 2:

- 工厂操作的任何重大变化;
- AMS 的任何重大变动或维修等显著影响结果的事件。

程序 2 结果应在发生变化后的 6 个月内报告。

测量信号应从 AMS 直接读取(例如,表示为模拟或数字信号)。

通过使用一个独立的(SRM)数据采集系统进行程序 2 和程序 4 测试。

所有数据应以没有修正过的形式记录。

在新的校准函数确定以前,应使用先前的校准函数(必要时可使用外推)。

本标准推荐两种方法校准:排放气的 AMS 采用与 SRM 并行测量校准,其他采用标准样品校准。

在测量之前,AMS 对零点气的读数应等于或低于检测限。

程序 2 的内容包括:

- AMS 的安装;
- AMS 功能测试;
- AMS 校准;
- AMS 变异性的测试,检查与要求的不确定度的符合程度。

程序流程如图 2 所示。

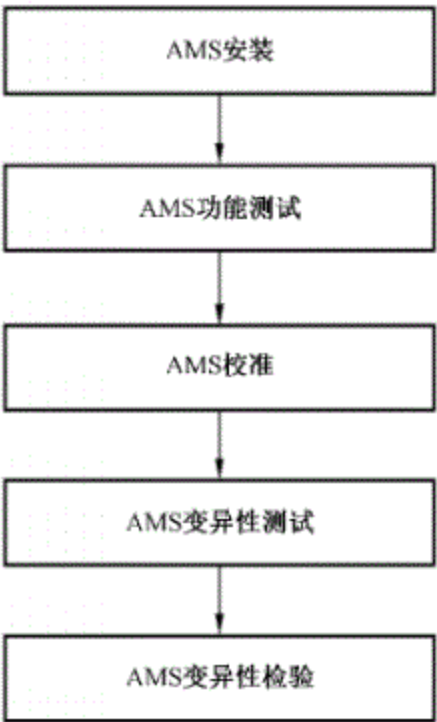


图 2 程序 2 流程图

校准函数的计算及变异性测试的计算参见附录 E。

6.2 安装

6.2.1 AMS 组件

本标准涉及的 AMS 组件如图 3 所示。

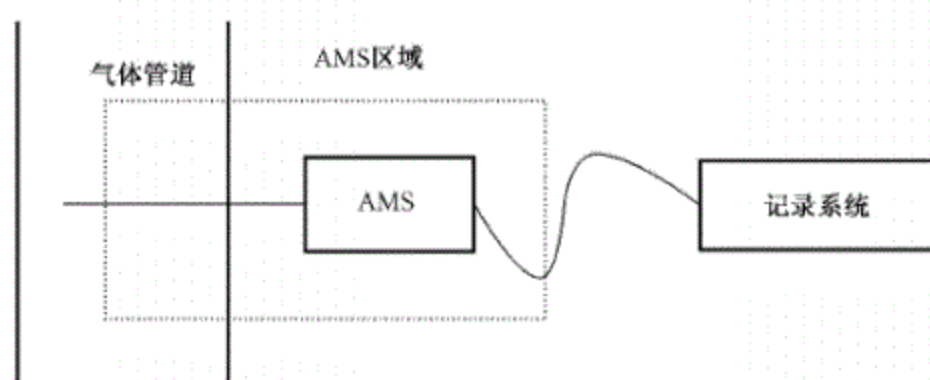


图3 AMS组件

测量信号从 AMS 直接读取(例如,模拟或数字信号)。所有数据应以没有修正过的形式记录。使用一个独立的数据采集系统。数据采集系统从 AMS 采集测量信号。

6.2.2 一般要求

按照说明书在现场安装 AMS。

AMS 的安装应确保 AMS 易于检查、保养,易于进行 SRM 并行测量以及其他必要的操作。

AMS 应有适合的工作环境。工作空间应干净、通风良好、光线充足。

AMS 工作平台应有人员和设备的防护设施,应方便进行 SRM 并行测量。

SRM 测量的试样应与 AMS 同源。

6.3 功能测试

校准前应按照附录 A 进行功能测试。

6.4 校准

6.4.1 AMS/SRM 并行测量校准

6.4.1.1 一般规定

进行 SRM 测量的实验室应符合 GB/T 27025 规定,有丰富的进行 SRM 测量的经验,有认可的质量保证体系,有由有关主管机关批准的资质证书。

当 AMS/SRM 测试中得到的结果低于规定限值 10% 时,可以通过使用适当的标准样品对校准函数的外推进行验证,同时在适当情况下考虑 AMS 中干扰物质的影响。

SRM 测量结果与 AMS 测量结果应在相同的条件(例如,压力条件,温度等)下表示。

对于排放气、烟道气测量,在建立校准函数和执行变异性检验之前,首先应按式(20)将 SRM 和 AMS 的校准值 $\hat{y}$ 均转换到标准条件(0 °C, 1 013 hPa, 干燥烟道气氧含量为 o_s):

$$\hat{y}_s = \hat{y} \times \frac{t + 273.15\text{K}}{273.15\text{K}} \times \frac{1\,013\text{ hPa}}{1\,013\text{ hPa} + p} \times \frac{100\%}{100\% - h} \times \frac{21\% - o_s}{21\% - o} \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

t ——摄氏温度,单位为摄氏度(°C);

p ——样品气体的静压力和标准压力之间的差,单位为百帕(hPa);

h ——绝对水汽含量(体积比);

o ——干气中的氧含量(体积比);

o_s ——由排放标准确定的氧含量,例如 11% 或 6%。

6.4.1.2 测量

SRM 采取的试样应与 AMS 同源,且不应影响或干扰 AMS 的测量。

AMS 的测量。

对于每一个校准,应至少有 15 次有效的并行测量,完成时间至少 3 天以上,每天测试时间通常为 8 h~10 h,在 4 个星期内完成。这些测量时间点应是均匀分布的。

每个并行测量的采样时间至少为 30 min,或者至少为 AMS 响应时间(由在程序 1 过程中测量响应时间确定)的 4 倍,包括采样系统,以较大者为准。通常,采样时间等于最短的平均时间。记录系统的平均时间应显著短于 AMS 的响应时间。如果采样时间短于 1 h,开始采集每个样品之间的时间间隔应超过 1 h。

当符合以下要求时,一组测量值可视为有效:

- 根据公认的标准执行 SRM 测量;
- 每个 AMS 测得信号的时间周期大于 90% 的平均时间(不包括在 AMS 测量范围的 100% 以上或 0% 以下的所有测量信号、在内部检查(自动校准)期间得到的信号以及在 AMS 失灵时获得的信号)。

6.4.1.3 校准流程

图 4 所示为提供用于建立校准函数,并执行变异性测试的所需数据的步骤。

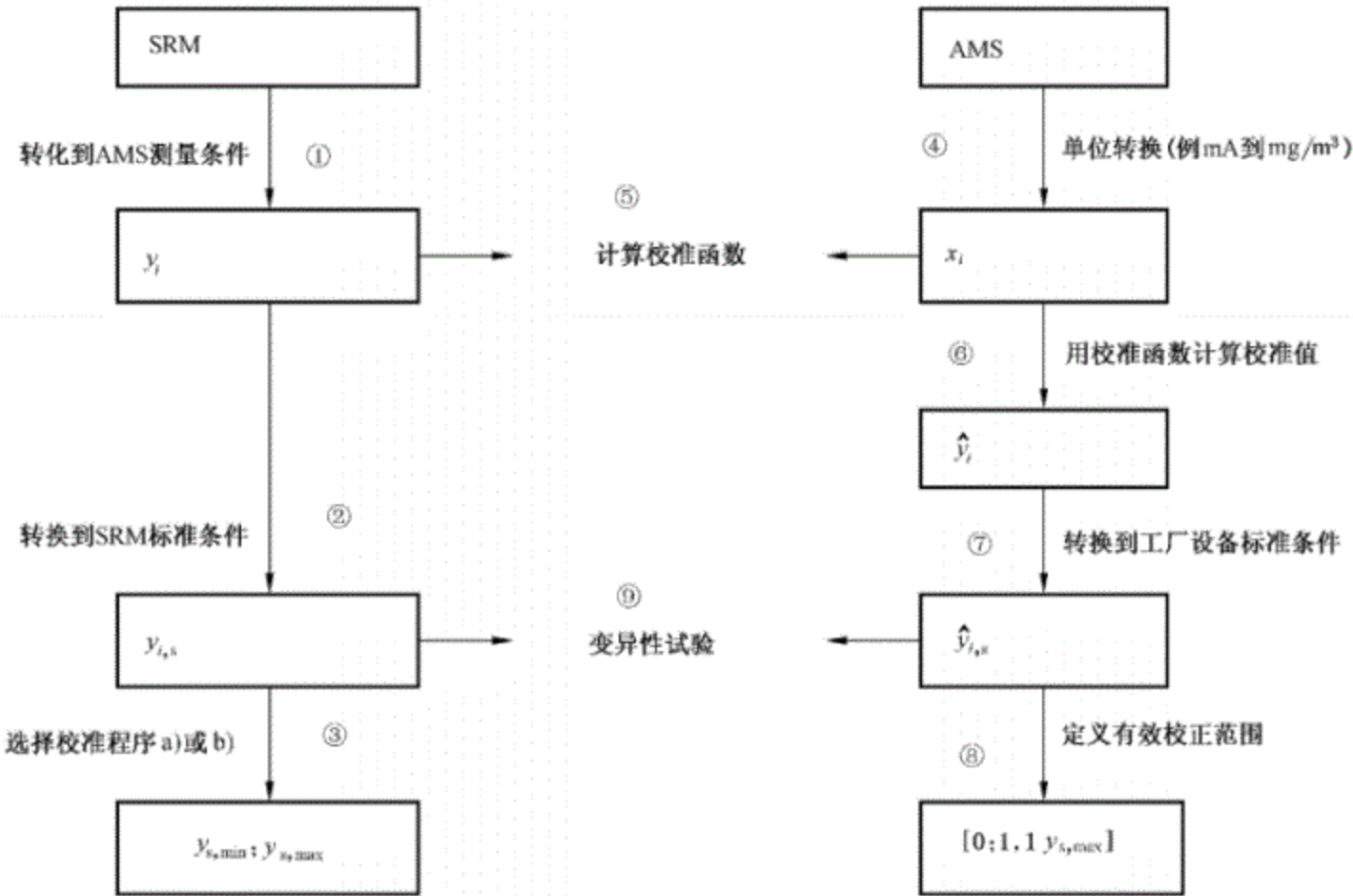


图 4 校准及变异性试验流程

图 4 中,圆圈中的数字表示步骤的顺序。

校正 AMS 应在 AMS 的测定条件下进行。SRM 值应转换到 AMS 测量条件,必要时可用浓度单位来表示 SRM 的测量值 y_i (例如 mg/m^3)。

6.4.2 使用标准样品校准

6.4.2.1 标准样品

应使用 5 个不同的标准样品(含零点气)进行校准。

除零点气外,其余 4 个标准样品的含量分别约为测量范围的 20%、40%、60%、80%。测量范围约

为规定限值的 2 倍。

标准样品的含量应具有可追溯性。

6.4.2.2 测量

在 AMS 的入口进样。

每个标准样品至少应有 3 次读数。读数的时间间隔至少为响应时间的 4 倍。

在测量之前,AMS 对零点气的读数应等于或低于检测限。

6.4.3 建立校准函数

6.4.3.1 校准函数模型

设校正函数是线性的,并具有恒定的剩余标准差。用式(21)的模型来描述校准函数:

$$y_i = a + b \times x_i + \epsilon_i \quad \dots\dots\dots (21)$$

式中:

x_i ——AMS 的第 i 个结果; $i=1$ 到 N ; $N \geq 15$;

y_i ——SRM 的第 i 个结果; $i=1$ 到 N ; $N \geq 15$;

ϵ_i —— y_i 与预期值之间的偏差;

a ——校准函数的截距;

b ——校准函数的斜率。

6.4.3.2 计算

计算下列式(22)~式(25)各量。

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad \dots\dots\dots (23)$$

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \times (y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad \dots\dots\dots (24)$$

$$\hat{a} = \bar{y} - \hat{b} \times \bar{x} \quad \dots\dots\dots (25)$$

在并行测量中,当 $(y_{s,\max} - y_{s,\min})$ 小于规定限值的 15% 时,则计算式(26)、式(27):

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} \quad \dots\dots\dots (26)$$

$$\hat{a} = -\hat{b} \times Z \quad \dots\dots\dots (27)$$

式中:

Z ——AMS 零点读数与“0”之差。AMS 的零点读数应等于或低于检测限。

6.4.3.3 绘图

以 y_i 为纵坐标, x_i 为横坐标,将测量结果绘制成 X-Y 图。

6.4.4 AMS 校准函数及其有效性

AMS 校准函数见式(28):

$$\hat{y}_i = \hat{a} - \hat{b} \times x_i \quad \dots\dots\dots (28)$$

式中:

$\hat{y}_i$ ——AMS 的校准值。

有效校准范围定义为从零到 $\hat{y}_{s,\max}$ 再加上校准范围最高值的 10%。

当仪器在有效的校准范围内操作,校准函数是有效的。

在有效的校正范围内的值是有效的测量值。

当 AMS 的响应超出校准范围时,应使用浓度为零的标准样品和接近规定限值的标准样品进行校准,以确认线性外推的适用性。在此情况,计算在零和规定限值的 AMS 校准测量值与对应 SRM 之间的偏差,该偏差在规定限值应低于规定的不确定度,在零位应低于规定限值的 10%。如果这些标准没有得到满足,那么应进行进一步调查以确定其原因。

有效校准范围的有效性应由工厂业主每周(星期一至星期日)进行评估。如果有以下任何情况发生,一个完整的新的校准(程序 2)应在 6 个月内进行、提交报告并实施:

——在两次程序 4 的时间段内,AMS 的正常校准值超过 5%在有效校准范围之外,超过 5 次;

——在一个或多个星期内,AMS 的正常校准值超过 40%在有效的校准范围之外。

如果真值的估计 $\hat{y}$ 在有效的校准范围之外但低于规定限值的 50%,主管机关可允许设备执行程序 4 代替程序 2。如果程序 4 表明现有有效的校准函数超出校准范围,主管机关可以允许设备在程序 4 测定时延伸校准范围达到最大测量浓度,但应低于规定限值的 50%。

应使用现有的校准函数,直到建立了新的校准函数。

计算校准函数时,先前的校准数据不应用于新的校准函数的计算。

6.5 变异性

6.5.1 变异性试验

对每个校准函数,都应进行变异性试验。

采用 AMS/SRM 并行测量进行变异性试验。SRM 样品应与 AMS 同源。

进行至少 15 对测量。

由校准函数计算 AMS 的校准值。

6.5.2 变异性计算

对于一个给定的校准函数的每个数据集(最低 15 对),计算式(29)~式(31)所列的参数:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s} \quad \dots\dots\dots (29)$$

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N D_i \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \times \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad \dots\dots\dots (31)$$

式中:

$y_{i,s}$ ——是标准条件下的 SRM 值;

$\hat{y}_{i,s}$ ——是校准的 AMS 值。

6.5.3 变异性检验

确定 AMS 测量要求(或规定)的最大不确定度并以绝对标准差 σ_0 表示。

当式(32)成立时,AMS 通过变异性检验:

$$s_D \leq \sigma_0 \times k_v \quad \dots\dots\dots (32)$$

只有 AMS 通过变异性测试后,AMS 的测量值才可用于证明符合规定限值。

当 AMS 通过变异性测试,表明 AMS 符合规定限值的不确定度要求。
不同测试次数的 k_v 值见表 1。

表 1 k_v 值

并行测量次数	k_v
15	0.976 1
16	0.977 7
17	0.979 1
18	0.980 3
19	0.981 4
20	0.982 4
25	0.986 1
30	0.988 5

6.6 报告

程序 2 的报告至少应包含以下信息:

- 工厂及采样位置的描述;
- 工厂操作条件的说明;
- 实验室及进行测试的人员的名称;
- 有关实验室认可的细节;
- 关于 AMS 的说明:包括被测量、其原理、类型、操作范围和它的位置;
- 关于 SRM 的说明:原理、类型、操作范围、重复性和测量的不确定度;
- 并行测量的日期和时间;
- AMS 和 SRM 测量的所有详细原始数据及平均值;
- 用于计算校准函数和执行变异性测试的校准函数和包括所有数据的有效校正范围;
- 并行测量的 X-Y 图,包括有效的校准范围;
- 本标准中所描述的程序的任何偏离及其可能对结果的影响等。

7 AMS 持续运行质量保证(程序 3)

7.1 概述

在 AMS 校准之后,进行程序 3。

本程序采用 CUSUM 控制图,以确认 AMS 的测量值在连续运行期间符合规定(或要求)的不确定度。

推荐在安装好 AMS 后即刻(可以在用 SRM 校准之前开始)开始测量以获得尽可能多的关于 AMS 性能的信息。

仪器的读数应反映实际的零点和量程读数漂移。在零的水平的负仪器读数应予以记录。

7.2 CUSUM 控制图

7.2.1 程序流程

本标准采用 CUSUM 控制图检测 AMS 在运行过程中的漂移和精度的下降。程序的流程见图 5 和图 6。

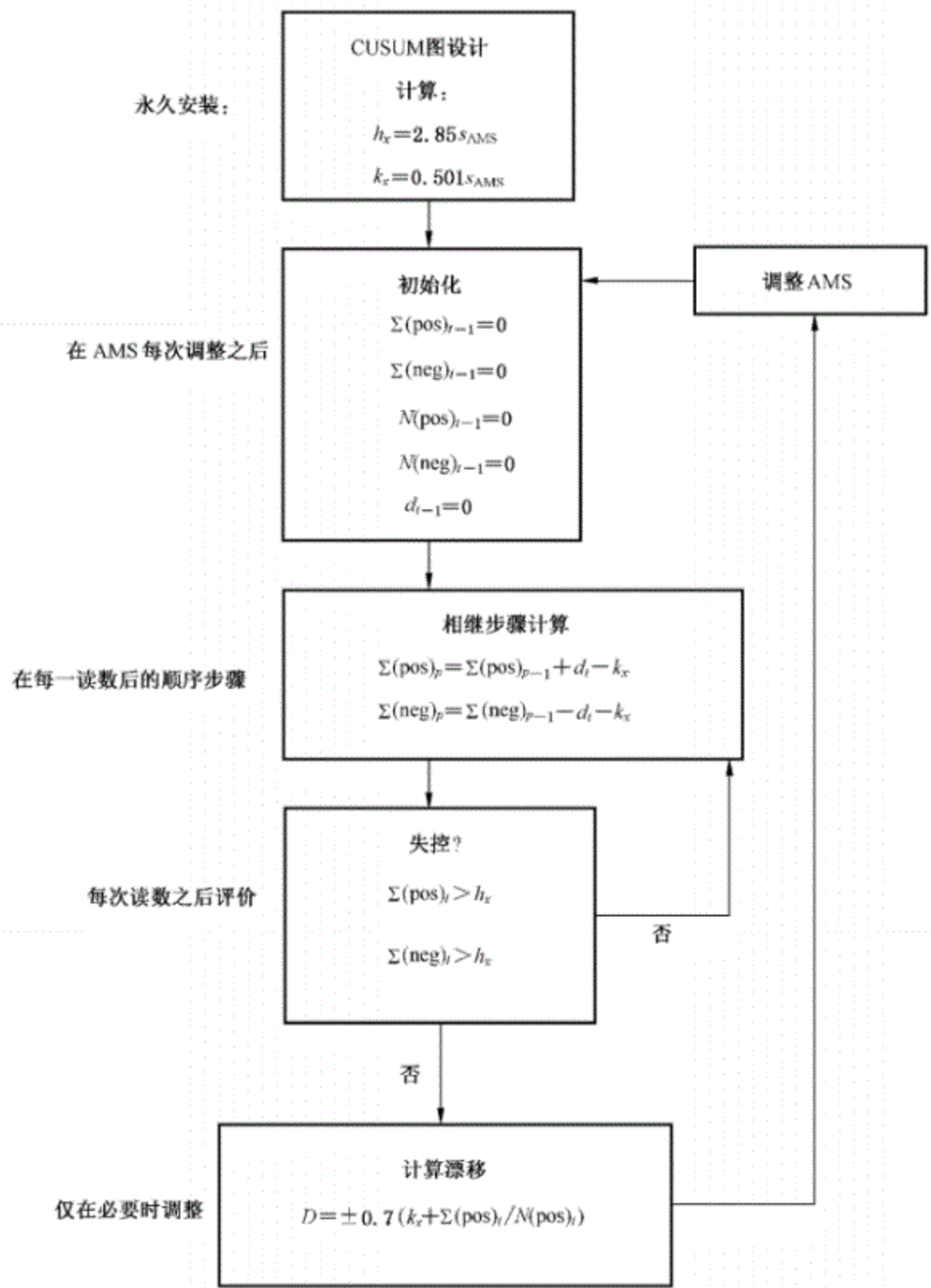


图 5 漂移的 CUSUM 控制图流程

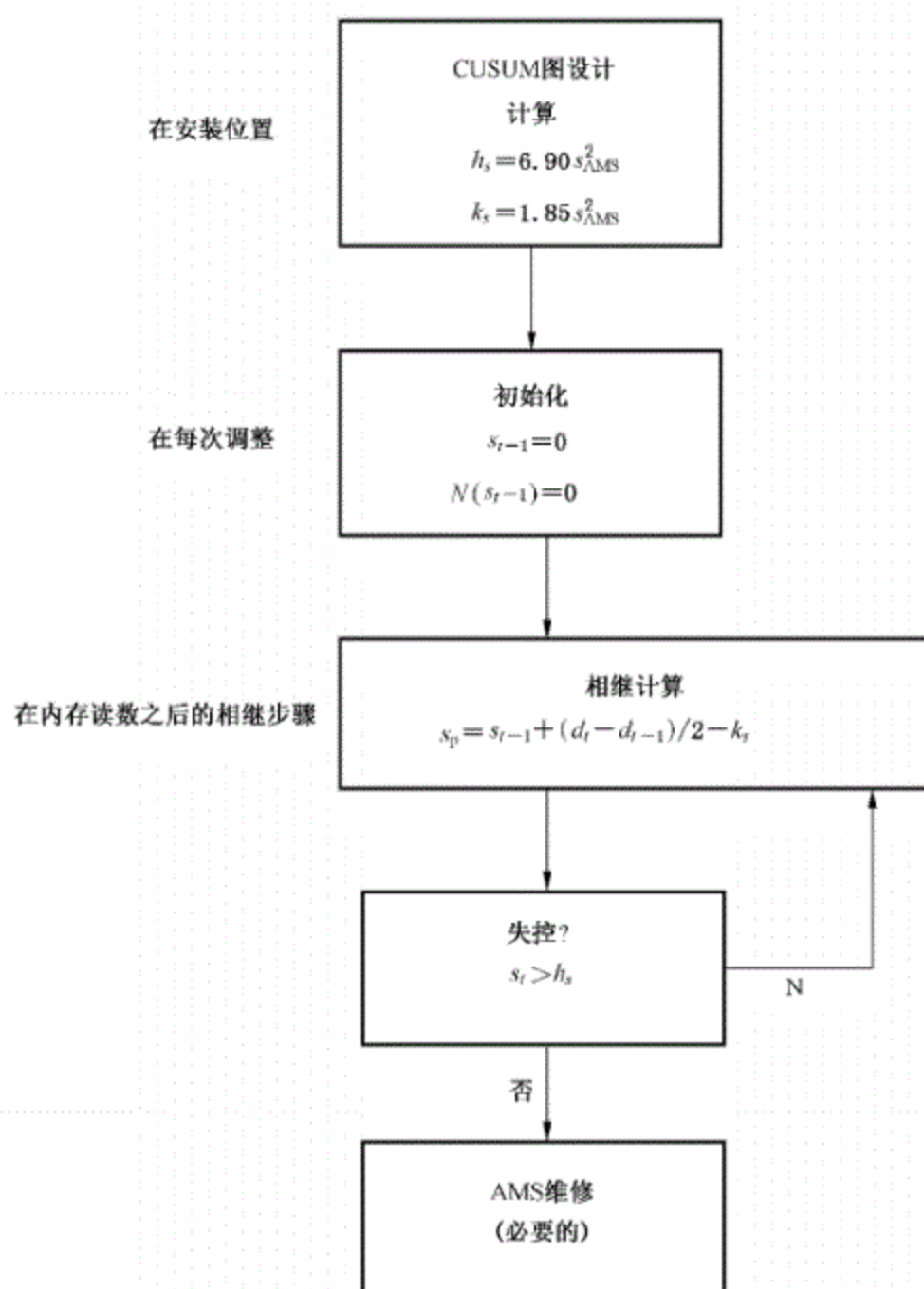


图6 AMS精度的CUSUM控制图流程

7.2.2 计算

漂移CUSUM图:计算 h_x 和 k_x ,见式(33)、式(34):

$$h_x = 2.85 s_{\text{AMS}} \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$k_x = 0.501 s_{\text{AMS}} \quad \dots\dots\dots (34)$$

精度CUSUM图:计算 h_s 和 k_s ,见式(35)、式(36):

$$h_s = 6.90 s_{\text{AMS}}^2 \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$k_s = 1.85 s_{\text{AMS}}^2 \quad \dots\dots\dots (36)$$

7.2.3 零点和量程读数标准差的计算

在CUSUM控制图中,将漂移和精度下降量与测量值本身的不确定度进行比较。为此,采用程序1确定的零点和量程读数的标准偏差相同的方法,但 s_{AMS} 计算时应考虑的是工厂条件,而不是在程序1的测试条件, s_{AMS} 计算按式(37):

$$s_{\text{AMS}} = \sqrt{u_{\text{inst}}^2 + u_{\text{temp}}^2 + u_{\text{volt}}^2 + u_{\text{pres}}^2 + u_{\text{others}}^2} \quad \dots\dots\dots (37)$$

式中:

u_{inst} ——来自不稳定性的不确定度;

- u_{temp} ——与 AMS 环境温度的变化有关的不确定度；
 u_{volt} ——与电压变化有关的不确定度；
 u_{pres} ——与环境压力变化有关的不确定度；
 u_{others} ——任何其他的不确定度，可能会影响零点和量程标准样品上的读数（如稀释）。

上述所有的不确定度均以标准差表示。

如果不确定度是在 95% 置信度给出的值，则 s_{AMS} 为该不确定度的值除以覆盖系数 ($k_s = 2$)。

应考虑到上述的任一不确定度可能随时间变化。如果不稳定的不确定度给定上限和下限，如百分比值 $\pm p$ 每 q 天，对控制图，则 q 等于两个读数之间的时间。

AMS 在零点和量程的水平的标准差计算的例子见附录 F。

7.3 程序复位(初始化)

在下列情况下应进行 CUSUM 控制图操作参数的初始化或复位：

- 第一次使用控制图；
- AMS 每次调整后。

由于漂移可以是正的和负的，应有 AMS 的两种漂移数（对基准值的差）。精度没有符号，因此，6 个数被复位（设置为零）：

- 样本数，标准偏差不为零： $N(s)_{t-1} = 0$ ；
- 正差的归一化和： $\sum(\text{pos})_{t-1} = 0$ ；
- 负差的归一化和： $\sum(\text{neg})_{t-1} = 0$ ；
- 正差时的样本数： $N(\text{pos})_{t-1} = 0$ ；
- 负差时的样本数： $N(\text{neg})_{t-1} = 0$ ；
- AMS 仪器读数与标准值的差： $d_{t-1} = 0$ ；
- 标准差的和： $s_{t-1} = 0$ 。

7.4 计算程序

该程序应在 AMS 每次零点和量程读数时进行。

计算标准偏差、正差和负差的临时总和，按式(38)~式(40)进行计算：

$$s_p = s_{t-1} + \frac{(d_t - d_{t-1})^2}{2} - k_s \quad \dots\dots\dots (38)$$

$$\sum(\text{pos})_p = \sum(\text{pos})_{t-1} + d_t - k_x \quad \dots\dots\dots (39)$$

$$\sum(\text{neg})_p = \sum(\text{neg})_{t-1} - d_t - k_x \quad \dots\dots\dots (40)$$

式中：

- d_t ——仪器的读数与标准值之间的差值， $d_t = y_t - x_t$ ，注意符号；
- P ——累积和的临时值；
- t —— t 时实际仪器的读数；
- $t-1$ —— t 的前一次的仪器读数。

计算中应按下述规则计算测试值和增加仪器读数的次数：

- a) 如果 $s_p > 0$ ： $s_t = s_p$ 和 $N(s)_t = N(s)_{t-1} + 1$
 如果 $s_p \leq 0$ ： $s_t = 0$ 和 $N(s)_t = 0$
- b) 如果 $\sum(\text{pos})_p > 0$ ： $\sum(\text{pos})_t = \sum(\text{pos})_p$ 和 $N(\text{pos})_t = N(\text{pos})_{t-1} + 1$
 如果 $\sum(\text{pos})_p \leq 0$ ： $\sum(\text{pos})_t = 0$ 和 $N(\text{pos})_t = 0$
- c) 如果 $\sum(\text{neg})_p > 0$ ： $\sum(\text{neg})_t = \sum(\text{neg})_p$ 和 $N(\text{neg})_t = N(\text{neg})_{t-1} + 1$
 如果 $\sum(\text{neg})_p \leq 0$ ： $\sum(\text{neg})_t = 0$ 和 $N(\text{neg})_t = 0$

7.5 精度下降的检验

AMS 精度检验:

如果 $s_i > h_x$, 那么 AMS 精度的已经下降了。

如果该不等式对零点和满量程的精度都不成立, 则表明 AMS 的这些要素受控, 应进行零点和量程漂移试验。如果上面的不等式对零点和量程的精度任何一个成立, 此时没有必要进行漂移测试。

7.6 漂移检验及必要的调整

AMS 漂移检验:

如果 $\sum(\text{pos})_i > h_x$, 检测到正漂移;

如果 $\sum(\text{neg})_i > h_x$, 检测到负漂移。

如果上述两个不等式对零点和量程都不成立, 那么 AMS 受控, 不需要进行任何操作。

如果对零点和量程任何一个成立, 那么, 应对 AMS 进行调整。

对于没有内部自动调整的 AMS: 在检测到漂移时, 应计算漂移值并对 AMS 进行调整。如果在零点或量程都检测到漂移, 则应进行零点和量程调整。

如果检测到正漂移, 按式(41)估计必要的调整值:

$$D_{\text{adjust}} = 0.7(k_x + \sum(\text{pos})_i / N(\text{POS})_i) \quad \dots\dots\dots (41)$$

如果检测到负漂移, 则按式(42)估计必要的调整值:

$$D_{\text{adjust}} = 0.7(k_x + \sum(\text{neg})_i / N(\text{neg})_i) \quad \dots\dots\dots (42)$$

如果 AMS 经上述纠正后, 仍然在漂移检查中给出信号, 则 AMS 视为有故障并应进行修理。

对于有内部自动调整的 AMS, 如果检测到漂移, AMS 视为有故障应进行修理。

8 年度监测程序(程序 4)

8.1 功能测试

程序 4 的功能测试, 应由经验丰富的、经认可的测试实验室按照附录 A 进行。

8.2 SRM 并行测量

应至少进行 AMS/SRM 的五对并行测量。比较测量的目的是为了验证如果 AMS 的精度仍在要求的限度内, AMS 的校准函数是否仍然有效。

变异性和校准函数测试步骤如图 7。

校准函数的计算和程序 4 中的变异性测试参见附录 G。

评估应基于在校准范围内的至少五个有效测量。这些测量应在整个测量时间均匀地分布。

当满足以下所有要求时, 测量视为有效:

- SRM 测量是根据相应的标准执行;
- SRM 测量符合相应标准的所有要求;
- 每个 AMS 测得的信号的时间周期大于 90% 的平均时间。

每次测量采样时间应与初始校准(程序 2)过程中所用的相同。

并行测量的采样时间应为至少 30 min 或至少为 AMS 响应时间的 4 倍。

如果采样时间小于 1 h, 每个样品的开始测量之间的时间间隔应超过 1 h。

在 AMS 和 SRM 并行测量的过程中, 每一个结果为一个测定对(AMS 测得的信号和一个 SRM 测量值)。

从 SRM 所得到的结果与从 AMS 得到的未校正的结果表示为相同的单位。例如, 如果 AMS 测量

盐酸的含量以 mg/m^3 为单位,SRM 结果也应采用相同的单位(mg/m^3)。

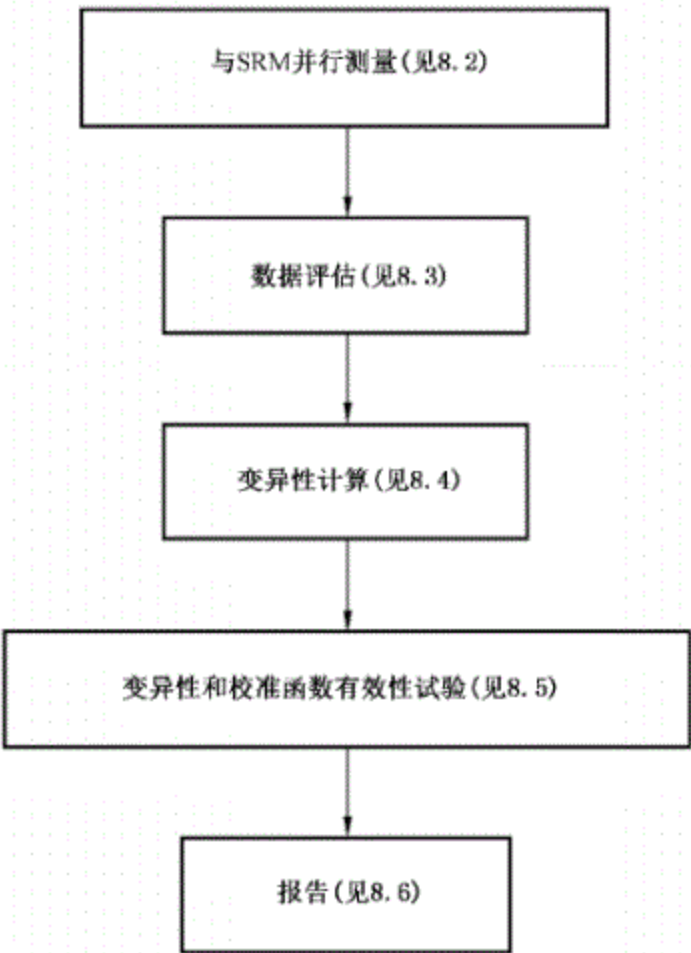


图 7 校准和变异性试验步骤

8.3 测试流程

校准函数变异性及有效范围测试流程见图 8。

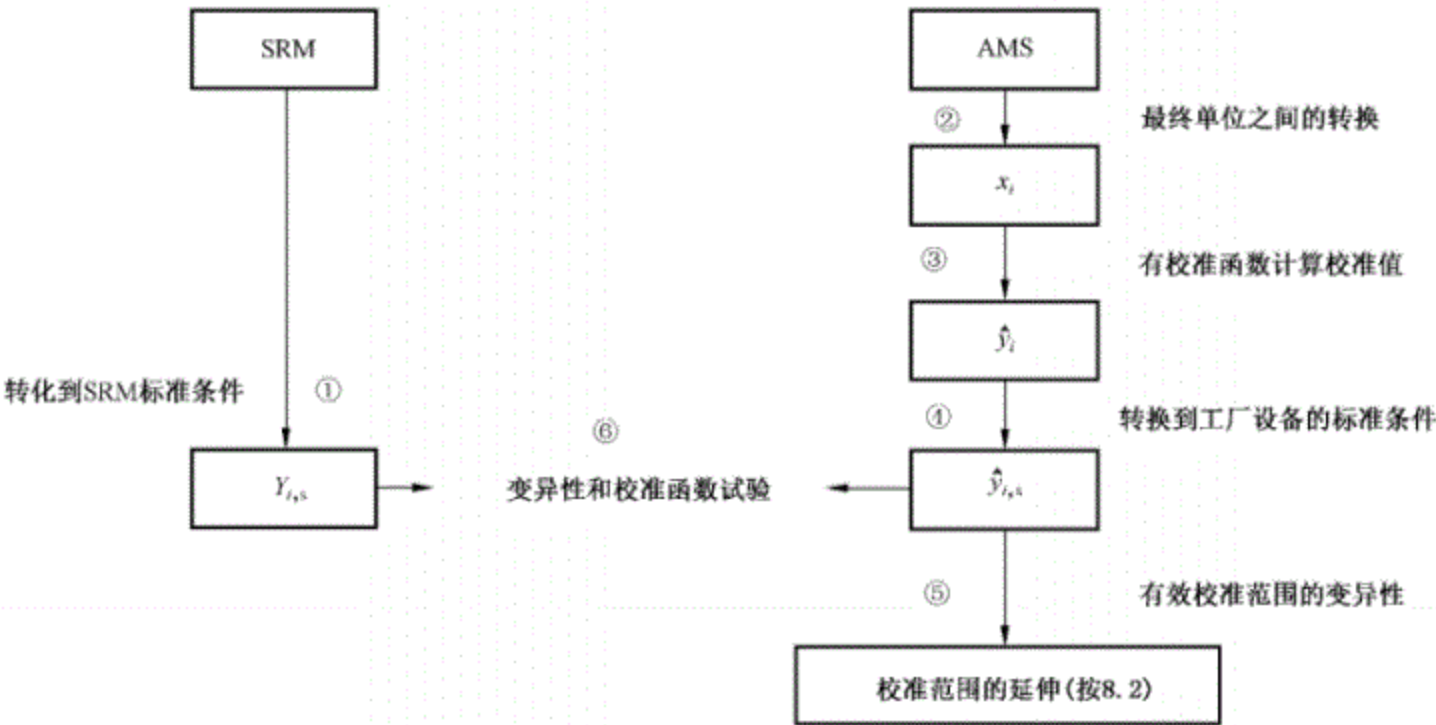


图 8 校准函数变异性 and 有效校准范围测试流程示意图

图 8 中,圆圈中的数据为步骤顺序。
计算中应将 AMS、SRM 的值均转换到标准条件。
使用已建立的校准函数从 AMS 的测量信号 x_i 计算 AMS 的测量值 $\hat{y}_i$ (校准值)。

8.4 变异性计算

确定要求(或规定)的不确定度 σ_0 。

对所有数据集计算式(43)~式(45):

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s} \quad \dots\dots\dots (43)$$

$$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i \quad \dots\dots\dots (44)$$

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad \dots\dots\dots (45)$$

8.5 校准函数的变异性 and 有效性检验

如果满足下面的不等式(46), AMS 测量值的变异性被接受:

$$s_D \leq 1.5\sigma_0 k_v \quad \dots\dots\dots (46)$$

表 2 中列出了不同并行测量次数的 k_v 值。

表 2 k_v 值和 t 值

并行测量次数 N	$k_v(N)$	$t_{0.95, (N-1)}$
5	0.916 1	2.132
6	0.932 9	2.015
7	0.944 1	1.943
8	0.952 1	1.895

当满足下列式(47)的条件时,校准的 AMS 可被接受:

$$|\bar{D}| \leq t_{0.95, (N-1)} \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0 \quad \dots\dots\dots (47)$$

如果上述两个任何一个测试失败,应分析和纠正原因。随后新的并行测量应在 6 个月内按照程序 2 进行。如果有必要,应联系供应商在下一校准之前对 AMS 进行维护。

8.6 报告

程序 4 的报告应至少包含以下信息:

- 厂房及采样位置的描述;
- AMS 的说明:包括被测对象、原理、类型、操作范围及位置;
- SRM 的描述:原理、类型、操作范围、重复性和测量的不确定度;
- 并行测量的日期和时间;
- AMS 和 SRM 的测量详细数据;
- 精度和校准的有效性测试结果;
- 任何偏离本标准描述的程序,对所获得的结果可能产生的影响;
- 程序 4 功能测试结果。

9 记录与文档管理

在 AMS 寿命期间显著影响 AMS 的事件应记录在案。

AMS 应分配登记号和含有 AMS 所有相关信息的文档,由 AMS 的负责人制定和更新。

AMS 的文档应包括所有相关的图表,并应包括采样系统照片和安装调试时的 AMS。

AMS 的记录与文档管理参见附录 H。

附 录 A
(规范性附录)
AMS 功能测试

A.1 概述

AMS 功能测试包括：
——AMS 检查；
——采样系统检查；
——适用性评估；
——泄漏测试；
——零点和量程检查；
——线性测试；
——干扰测试；
——零点及量程漂移测试；
——响应时间测试等。

A.2 AMS 检查

参考 AMS 手册，进行目视检查：
——分析仪的外部检查；
——分析仪的内部检查。

A.3 采样系统检查

检查采样系统，包括：
——采样探头；
——气体调节系统；
——泵；
——所有的连接；
——采样管线；
——电源；
——过滤器等。

采样系统应处于良好状态，无任何可能会降低数据质量的可见故障。

A.4 泄漏测试

按照 AMS 说明书进行泄漏测试。测试应覆盖整个采样系统。

A.5 零点和量程检查

应使用零点和量程标准样品检查相应的 AMS 读数。

在 AMS 调整前、后和在测量地点重新组装后都应进行零点和量程检查。

A.6 线性测试

使用 5 个不同的标准样品(包括零点气)检查分析仪响应线性度。

零点气以及四种不同含量的标准样品应具有可追溯性。

标准样品中组分的含量,应约为测量范围的 20%、40%、60% 和 80%。测量范围约为规定限值的 2 倍。

在 AMS 的入口进样。

每次含量变化后,应至少吹扫 3 倍 AMS 响应时间后才能读取第一个读数。每个标准样品含量至少应有 3 个读数。这 3 个读数的时间间隔至少为 4 倍响应时间。

线性测试按附录 B 进行。

A.7 干扰测试

如果要监测的气体中含有已知干扰组分,应进行测试。

A.8 零点和量程漂移测试

零点和量程漂移均应按程序 3 进行评价。

A.9 响应时间测试

检查 AMS 的响应时间。标准样品应在采样探头的末尾进样。响应时间不得超过 AMS 说明书要求值。

A.10 报告

报告功能测试的结果。

记录任何错误。如果错误对数据质量有影响,那么操作者应进行必要的纠正和采取预防措施。

附 录 B

(规范性附录)

线 性 测 试

B.1 测试程序的说明

本实验的任务是：建立 AMS 仪器显示值(Y 值)与标准样品的值(X 值)的回归线，然后，计算各含量下 AMS 读数的平均值并计算该平均数与回归直线的剩余偏差。

B.2 回归线的建立

线性回归函数，见式(B.1)：

$$Y_i = a + B \times (X_i - X_z) \quad \text{.....(B.1)}$$

测量点的总数为 6，每一点不少于 3 次。等于含量水平(五个，包括零)乘以在某一特定的含量水平的重复次数， n 至少为 18，至少 6 次重复。

系数 a 由式(B.2)计算：

$$a = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n Y_i \quad \text{.....(B.2)}$$

式中：

a —— Y 值的平均值，即 AMS 仪器读数的平均值；

Y_i ——AMS 仪器读数；

n ——测量次数(至少 18)。

系数 B 由式(B.3)计算：

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \times (X_i - X_z)}{\sum_{i=1}^n (X_i - X_z)^2} \quad \text{.....(B.3)}$$

式中：

X_z —— X 的平均值，即标准样品含量的平均值；

X_i ——单个标准样品的含量。

按式(B.4)将函数 $Y_i = a + B \times (X_i - X_z)$ 转换为 $Y_i = A + B \times X_i$ ：

$$A = a - BX_z \quad \text{.....(B.4)}$$

B.3 计算平均含量的残差

各含量的平均回归直线的残差的计算方法如下：

由式(B.5)计算各含量的平均 AMS 读数：

$$\bar{Y}_c = \frac{1}{m_c} \sum_{i=1}^{m_c} Y_{c,i} \quad \text{.....(B.5)}$$

式中：

$\bar{Y}_c$ ——浓度为 c 时， Y (AMS 读数)的平均值；

$Y_{c,i}$ ——浓度为 c 时,单个 Y 值(AMS 读数);

m_c ——浓度 c 时的重复次数。

由式(B.6)计算每个平均值的残差 d_c :

$$d_c = \bar{Y}_c - (A + B_c) \quad \text{.....(B.6)}$$

将 d_c 除以测量范围的上限(c_u),即按式(B.7)计算相对残差:

$$d_{c,\text{rel}} = \frac{d_c}{c_u} 100\% \quad \text{.....(B.7)}$$

B.4 残差检验

按式(B.8)检验每个残差:

$$d_{c,\text{rel}} < 5\% \quad \text{.....(B.8)}$$

所有残差都应通过检验。

附录 C
(资料性附录)
化学干扰物

C.1 环境与室内空气中化学干扰物

在环境与室内空气中化学干扰物的影响范围和最小值见表 C.1。

表 C.1 在环境与室内空气中化学干扰物的影响范围和最小值

组分	单位	环境空气中的量	室内空气中的量
H ₂ O	%	30~90	30~90
O ₃	μg/m ³	0~250	0~200
CO	mg/m ³	0~30	0~50
CO ₂	mg/m ³	600~1 000	600
CH ₄	mg/m ³	1.2~2.0	1.2
C ₂ H ₄	μg/m ³	0~200	—
C ₆ H ₆	μg/m ³	0~30	0~60
NO	μg/m ³	0~100 ^a	—
NO ₂	μg/m ³	0~200	—
NH ₃	μg/m ³	0~20	—
H ₂ S	μg/m ³	0~30	—
SO ₂	μg/m ³	0~400	—
^a 交通领域,0 μg/m ³ ~1 000 μg/m ³ 。			

C.2 在固定源排放废气中化学干扰物

在固定源排放废气中化学干扰物的影响范围见表 C.2。

表 C.2 化学干扰物的影响范围

组分	单位	废气中的量
O ₂	%	3~21
H ₂ O	%	1~30
CO	mg/m ³	0~300
CO ₂	%	0~15
CH ₄	mg/m ³	0~50
N ₂ O	mg/m ³	0~20
N ₂ O 沸腾的-流化床燃烧	mg/m ³	0~100

表 C.2 (续)

组分	单位	废气中的量
NO	mg/m ³	0~300
NO ₂	mg/m ³	0~30
NH ₃	mg/m ³	0~20
SO ₂	mg/m ³	0~200
SO ₂ 来自火力发电厂(无脱硫)	mg/m ³	0~1 000
HCl	mg/m ³	0~50
HCl,来自火力发电厂	mg/m ³	0~200

附 录 D
(资料性附录)

紫外荧光法测定环境空气中二氧化硫含量适用性评定实例

D.1 被测量和测量系统

被测量:空气中二氧化硫的含量,在标准温度和压力下,用每立方米微克表示。

测量系统:紫外荧光。按标准操作程序。程序的所有步骤,包括取样、分析、每半小时的平均数据和校准都进行不确定度分析。

D.2 仪器性能

响应时间:2 min。
400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中的非线性: $<0.5\%$ 。
400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中的复现性标准偏差($n=15$):12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中的不稳定性:每 14 天 $<8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中的压力依存性:(每千帕) $+0.7\%$ 。
400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 中的温度依存性:(每开尔文) $-0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

D.3 选择性

干扰组分的影响见表 D.1。

表 D.1 选择性

400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ SO_2 的附加组分	测试的 SO_2 浓度的变化
30 mg/m^3 CO	$-0.8 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ H_2S	$+1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NH_3	$<0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ C_6H_6	$<0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ C_2H_4	$<0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO	$<0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2	$+4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
2.0 mg/m^3 CH_4	$<1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
1 000 mg/m^3 CO_2	$-2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
水分 90%(相对湿度)	$-14 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$
400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 采样线中 SO_2 的损失	$<1.0\%$

D.4 测量要求

SO_2 含量测试值:400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

测量值的平均时间:30 min。

测量值 95% 的置信区间:15% (等于 7.5% 的标准不确定度)。

D.5 与动态条件相关的性能要求

稳定的动态条件下响应时间的要求:30 min 的 25%, 等于 7.5 min。

测量的响应时间:2.0 min。

结论:达到要求。

D.6 解析函数、模型函数、方差函数

解析函数: $c = c'$

模型函数: $c = c' + \sum_{j=1}^m b_j + (x_j - x_{j,\text{cal}})$

方差函数: $\text{var}(c) = \text{var}(c') + \sum_{j=1}^m b_j^2 \times \text{var}(x_j - x_{j,\text{cal}})$

D.7 不确定度来源列表

不确定度来源见表 D.2。

表 D.2 不确定度来源列表

序号	不确定度来源
1	非线性
2	校准偏差
3	漂移/不稳定性
4	干扰组分:CO, H ₂ S, NO ₂ , CH ₄ , CO ₂ 。(NH ₃ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ 和 NO 可忽略)
5	干扰组分:湿度
6	环境温度
7	环境压力
8	取样管第一部分的 SO ₂ 的损失
9	不受控的残留来源
10	校准气体的不确定度

D.8 测量程序操作条件

在工业环境中进行测量,机柜内的温度波动与校准温度相比在 15 °C 以内,大气压力波动在 5 kPa 以内,并且每 14 天进行一次维护(校准)。除了 700 mg/m³ 的 CO₂,校准气体是干气,并且没有包含任何杂质。证明了 SO₂ 浓度具有 3% 的不确定性。平均每半小时进行持续输出量测量。干扰物的浓度范围取自附录 C。

D.9 不确定度分量的估计

各标准不确定度分量的估计见表 D.3。

表 D.3 不确定度分量估计

性能特性	方程	不确定度分量	不确定度分量的值/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
非线性	(8)	u_{fit}	$1 \times \frac{0.005 \times 400}{\sqrt{3}} = 1.2$
环境温度的依赖性	(8)/(15)	u_{temp}	$ -0.4 \times \frac{15}{\sqrt{3}} = 3.5$
选择性 CO^a	(7)/(14)	u_{CO}	$\left \frac{-0.8}{30} \right \times \sqrt{\frac{30^2 + (30 \times 0) + 0^2}{3}} = 0.5$
选择性 H_2S^a	(7)/(14)	$u_{\text{H}_2\text{S}}$	$\left \frac{+1.4}{30} \right \times \sqrt{\frac{30^2 + (30 \times 0) + 0^2}{3}} = 0.8$
选择性 NO_2^a	(8)/(14)	u_{NO_2}	$\left \frac{+4.6}{200} \right \times \frac{200}{\sqrt{3}} = 2.7$
选择性 CH_4^a	(8)/(15)	u_{CH_4}	$\left \frac{+1.0}{2.0} \right \times \frac{1}{3} \sqrt{2^2 + (2 \times 1.2) + 1.2^2} = 0.5$
选择性 CO_2^a	(7)/(14)	u_{CO_2}	$\left \frac{-2.3}{1\,000} \right \times \sqrt{\frac{1\,000^2 + (1\,000 \times 600) + 600^2}{3}} = 1.9$
选择性湿度 ^b	(7)/(14)	$u_{\text{H}_2\text{O}}$	$\left \frac{-14}{90} \right \times \sqrt{\frac{90^2 + (90 \times 30) + 30^2}{3}} = 9.7$
取样管传输(损失)	(8)/(14)	u_{loss}	$1 \times \frac{0.01 \times 400}{\sqrt{3}} = 2.3$
复现性标准偏差	(9)	u_{R}	1×12
校准气体的不确定度	(8)/(14)	u_{cal}	$1 \times \frac{0.03 \times 400}{\sqrt{3}} = 6.9$
^a 具有正影响的不确定度($u_{\text{H}_2\text{S}} + u_{\text{NO}_2} + u_{\text{CH}_4}$)比具有负影响的不确定度($u_{\text{CO}} + u_{\text{CO}_2} + u_{\text{CH}_4}$)高。			
^b 认为水分干扰的发生与污染物的发生无关。			

合成不确定度计算：

$$u_c = \sqrt{1.2^2 + 12^2 + 3.5^2 + (0.8 + 2.7 + 0.5)^2 + 9.7^2 + 6.9^2 + 2.3^2} = 17.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

相对扩展不确定度的估计(400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时)

$$\frac{U_c}{c_{\text{test}}} = \frac{2 \times 17.9}{400} = 0.089 = 8.9\%$$

D.10 适用性评估

计算：

$$\frac{U_c}{C_{\text{test}}} < \frac{U_{\text{req}}}{C_{\text{test}}} = 0.15 = 15\%$$

实验室评估结论：符合要求。

适用性的最终结论应经过现场验证之后确定。

附 录 E
(资料性附录)
校准函数的计算及变异性测试实例

E.1 概述

程序 2 的目的是进行校准,确定变异性并符合规定。下面的示例演示了如何进行程序 2 测试。

E.2 示例——非色散红外氧化亚氮测定仪

E.2.1 概述

表 E.1 列出本示例中使用的测量方法和要求。

表 E.1 测量方法及要求

测量对象	氧化亚氮
AMS 方法	非色散红外
SRM 方法	非色散红外
标准条件(0 ℃,101.3 kPa,11%干燥氧)的约定限值(每日平均)	664.7
相对百分数要求	10%

在本例中,用超过 3 天的时间进行了 15 个并行测量。测量时间间隔均匀分布。其结果列在表 E.2。

表 E.2 程序 2 并行测量

样品编号, <i>i</i>	SRM 值, $y_i/10^{-6}$	AMS 值, $x_i/10^{-6}$
1	625.1	626
2	630.4	630
3	636.2	637
4	624.9	633
5	645.8	654
6	664.7	668
7	652.6	652
8	625.4	626
9	631.5	633
10	643.7	654
11	638.3	650
12	643.1	655
13	639.9	643
14	633.8	634
15	643.9	638
总和	9 579.3	9 633

E.2.2 X-Y 图

AMS 的响应值 X 对 SRM 测量值 Y 作图, 见图 E.1。

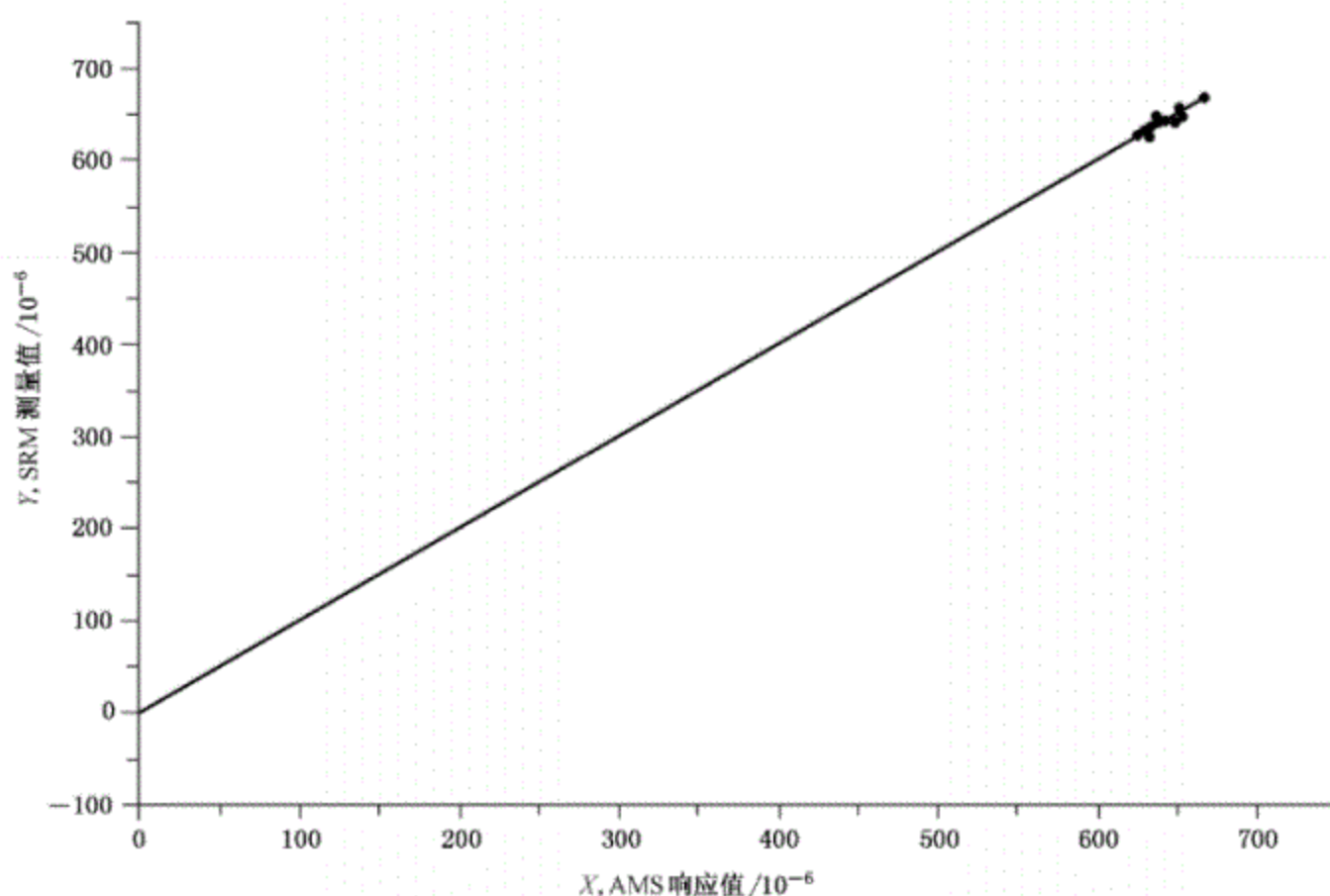


图 E.1 X-Y 图

E.2.3 校准函数

式(E.1)为校准函数:

$$y_i = a + b \times x_i \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

y_i ——从 SRM 得到的结果;

x_i ——从 AMS 得到的结果;

a ——截距;

b ——斜率。

由表 E.3, 在标准条件下 Y 的最大/最小值为:

$$y_{s, \max} = 664.7 \times 10^{-6}$$

$$y_{s, \min} = 624.9 \times 10^{-6}$$

$$y_{s, \max} - y_{s, \min} = 39.8 \times 10^{-6}$$

计算 15% 标准条件下的 LV:

$$\Delta y_{\max} = 0.15 \times E = 0.15 \times 664.7 \times 10^{-6}$$

由于: $y_{s, \max} - y_{s, \min} < \Delta y_{\max}$, 则 a 和 b 按下式计算:

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z}$$

$$\hat{a} = -\hat{b}Z$$

其中：

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N x_i = \frac{1}{15} \times 9\,633 \times 10^{-6} = 642.2 \times 10^{-6}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \times \sum_{i=1}^N y_i = \frac{1}{15} \times 9\,579.3 \times 10^{-6} = 638.6 \times 10^{-6}$$

斜率和截距为：

$$\hat{b} = \frac{\bar{y}}{\bar{x} - Z} = \frac{638.6 \times 10^{-6}}{642.2 \times 10^{-6}} = 0.994$$

$$\hat{a} = -b \times Z = -0.994 \times 0 \times 10^{-6} = 0$$

则本例的校准函数见式(E.2)：

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} \times x_i = 0.994 \times x_i \quad \dots\dots\dots (E.2)$$

E.2.4 AMS 校准值

用式(E.2)中的校准函数处理 AMS 测量信号,得到的结果列在表 E.3 中。

表 E.3 AMS 校准

编号 i	AMS 测量值, $x_i/10^{-6}$	SRM 测量值, $y_i/10^{-6}$	AMS 校准值, $\hat{y}_i/10^{-6}$
1	626	625.1	622.5
2	630	630.4	626.5
3	637	636.2	633.4
4	633	624.9	629.5
5	654	645.8	650.4
6	668	664.7	664.3
7	652	652.6	648.4
8	626	625.4	622.5
9	633	631.5	629.5
10	654	643.7	650.4
11	650	638.3	646.4
12	655	643.1	651.3
13	643	639.9	639.4
14	634	633.8	630.5
15	638	643.9	634.4
总和	9 633	9 579.3	9 579.3

E.2.5 有效校准范围

校准函数的有效范围从零到 $\hat{y}_{s,\max}$ 加上最大 10% 的延伸。AMS 的有效校准范围为：

$$0 \leq \hat{y}_s \leq 1.10 \times 664.3 \times 10^{-6}$$

$$0 \leq \hat{y}_s \leq 730.7 \times 10^{-6}$$

在标准条件下,有效的校准范围为从 0.0 到 730.7×10^{-6} 。

E.2.6 变异性测试

当满足下列式(E.3)条件时,变异性可被接受:

$$s_D \leq \sigma_0 \times k_v \quad \text{.....(E.3)}$$

式中:

s_D ——差值 D_i 的标准偏差;

σ_0 ——当局所定下的不确定度;

k_v ——测试参数。

根据式(E.4)计算标准偏差 s_D :

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \times \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} \quad \text{.....(E.4)}$$

式中:

$$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s_0}$$

表 E.4 给出了计算 s_D 的值。

表 E.4 在标准条件下的变异性试验数据

样品号 i	标准条件下 AMS 校准值, $\hat{y}_{i,s}$ mg/m^3	标准条件下 SRM, $y_{i,s}$ mg/m^3	$D_i = y_{i,s} - \hat{y}_{i,s}$ mg/m^3	$D_i - \bar{D}$ mg/m^3	$(D_i - \bar{D})^2$ $(\text{mg}/\text{m}^3)^2$
1	1 220.30	1 225.20	4.90	4.90	24.01
2	1 226.96	1 235.58	8.62	8.62	74.37
3	1 241.66	1 246.95	5.29	5.29	28.01
4	1 234.02	1 224.80	-9.21	-9.21	84.86
5	1 275.37	1 265.77	-9.60	-9.60	92.24
6	1 301.64	1 302.81	1.18	1.18	1.38
7	1 270.86	1 279.10	8.23	8.23	67.77
8	1 218.92	1 225.78	6.86	6.86	47.06
9	1 234.02	1 237.74	3.72	3.72	13.87
10	1 274.59	1 261.65	-12.94	-12.94	167.34
11	1 266.75	1 251.07	-15.68	-15.68	245.86
12	1 275.96	1 260.48	-15.48	-15.48	239.75
13	1 254.40	1 254.20	-0.20	-0.20	0.04
14	1 236.56	1 242.25	5.68	5.68	32.31
15	1 243.42	1 262.04	18.62	18.62	346.70
平均			0.00		
和					1 465.57

标准偏差 s_D 为

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \times \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2} = \sqrt{\frac{1}{15-1} \times 1\,460.27^2} = 10.21 \text{ mg}/\text{m}^3 \quad \text{.....(E.5)}$$

当局所定下的不确定度为 10%LV 作为 95% 的置信区间。对 15 个测量, k_v 值是 0.976 1 (见 6.5.3

中的表 1)。因此 σ_0 的计算式为：

$$\begin{aligned}\sigma_0 &= p \times E / 1.96 \\ &= \frac{0.10 \times 664.7 \times 1.96}{1.96} \\ &= 66.47 \text{ mg/m}^3\end{aligned}$$

变异性测试结果为：

$$\begin{aligned}10.21 \text{ mg/m}^3 &\leq 664.7 \text{ mg/m}^3 \times 0.976 \text{ l} \\ 10.21 \text{ mg/m}^3 &\leq 64.88 \text{ mg/m}^3\end{aligned}$$

满足条件。AMS 通过测试。

附录 F

(资料性附录)

零点及量程标准差计算实例

该例为：抽取式二氧化硫监测器，范围：0～250 mg/m³，量程标准样品浓度：200 mg/m³。

标准偏差 s_{AMS} 计算(见式 F.1)：

$$s_{\text{AMS}} = \sqrt{(u_{\text{inst}})^2 + (u_{\text{temp}})^2 + (u_{\text{volt}})^2 + (u_{\text{pres}})^2 + (u_{\text{other}})^2} \dots\dots\dots (\text{F.1})$$

式中：

u_{inst} ——来自不稳定性和漂移的不确定度，表示为标准偏差；

u_{temp} ——与环境温度变化有关的不确定度，表示为标准偏差；

u_{volt} ——与电压变化有关的不确定度，表示为标准偏差；

u_{pres} ——与环境压力变化有关的不确定度，表示为标准偏差；

u_{others} ——与其他因素相关的不确定度，表示为标准偏差。

仪器供应商给出了该分析仪的规格参数(均指标准温度和压力)：

a) 范围：

显示：自动范围 0～250 mg/m³，分辨率 0.02 mg/m³。

模拟输出：0 到满刻度，0～10 mg/m³，0～250 mg/m³。偏移 0%，5%和 10%。

b) 噪声(RMS)：

测量过程：0.005 mg/m³或浓度范围的 0.1%，以较大者为准。

模拟输出：0.005 mg/m³或模拟输出满量程的 0.1%，以较大者为准。

c) 零点漂移：

与温度相关：每 K 0.025 mg/m³。

与时间相关，在固定温度下：24 h：小于 0.25 mg/m³；30 天：小于 0.25 mg/m³。

d) 量程漂移：

与温度相关：测量浓度的 0.1% (每 K)。

与时间相关，在固定温度：24 h：仪器读数的 1%；30 天：仪表读数的 1%。

e) 与样品压力相关：

样品压力变化 5%，仪器的读数变化小于 1%的。

f) 温度范围：

5℃～40℃。

型式试验范围：5℃～40℃。

本例中，零点及量程标准差计算实例见表 F.1、表 F.2。

表 F.1 零点的 s_{AMS} 的计算实例

参数	供应商信息	贡献
u_{inst} (噪音)	0.005 mg/m ³ 或模拟输出全程(250 mg/m ³)的 0.1%	0.25 mg/m ³
u_{inst} (漂移)	0.25 mg/m ³	0.25 mg/m ³
u_{temp}	0.025 mg(m ³ ·K)(5℃～40℃)	0.26 mg/m ³
u_{volt}	无信息	0 mg/m ³
u_{pres}	$\Delta p < 5\%$ ，即低于读数(0 mg/m ³)变化的 1%	0 mg/m ³
s_{AMS}		0.44 mg/m ³

表 F.2 量程 s_{AMS} 计算实例

参数	供应商信息	贡献
u_{inst} (噪音)	0.005 mg/m ³ 或模拟输出全程(250 mg/m ³)的 0.1%	0.25 mg/m ³
u_{inst} (漂移)	读数(200 mg/m ³)的 1%	2 mg/m ³
u_{temp}	0.1%/K(5 °C~40 °C)	2.08 mg/m ³
u_{volt}	无信息	0 mg/m ³
u_{pres}	$\Delta p < 5\%$, 即低于仪器读数(200 mg/m ³)变化的 1%	^a 0 mg/m ³
s_{AMS}		2.90 mg/m ³
^a 该贡献可忽略不计, 因为压力很少变化 5%。		

作为程序 3 计算输入的 s_{AMS} 值为:

——在零点: $s_{\text{AMS}} = 0.44 \text{ mg/m}^3$;

——在量程点: $s_{\text{AMS}} = 2.9 \text{ mg/m}^3$ 。

下面给出了温度的变化对 s_{AMS} 值贡献的计算:

$$u_x = |I_x| \sqrt{\frac{i_{x+}^2 + i_x^2 + i_{x-}^2 + i_{x-}^2}{3}} \dots\dots\dots (\text{F.2})$$

在温度作为影响量的情况下, 这个式转化为:

$$u_{\text{temp}} = |I_{\text{temp}}| \sqrt{\frac{t_+^2 + t_+^2 + t_-^2 + t_-^2}{3}} \dots\dots\dots (\text{F.3})$$

$$t_{\text{cal}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$t_+ = t_{\text{max}} - t_{\text{cal}} = (40 - 20) \text{ }^\circ\text{C} = 20\text{K}$$

$$t_- = t_{\text{min}} - t_{\text{cal}} = (5 - 20) \text{ }^\circ\text{C} = -15\text{K}$$

$$u_{\text{temp}} = |I_{\text{temp}}| \sqrt{\frac{(20\text{K})^2 + (20\text{K}) \times (-15\text{K}) + (-15\text{K})^2}{3}} = 10.41\text{K} |I_{\text{temp}}| \dots\dots (\text{F.4})$$

对于零点:

$$I_{\text{temp}} = 0.025 \text{ mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$$

$$u_{\text{temp}} = 10.41\text{K} \times 0.025 \text{ mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}) = 0.26 \text{ mg/m}^3$$

对量程点:

$$I_{\text{temp}} = 0.001\text{K} \times 200 \text{ mg/m}^3 = 0.2 \text{ mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$$

$$u_{\text{temp}} = 10.41\text{K} \times 0.2 \text{ mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}) = 2.08 \text{ mg/m}^3$$

附 录 G
(资料性附录)
校准函数变异性测试实例

G.1 概述

程序 4 检查由 AMS 提供的测得值的变异性是否仍符合规定。
下面的示例给出了如何进行测试。

G.2 示例——硝酸尾气中氧化亚氮的测定

G.2.1 概述

本例采用 G.1 中的氧化亚氮分析仪。表 G.1 列出了 AMS 的基本信息。

表 G.1 AMS 的基本信息

参数	氧化亚氮
AMS 方法	非色散红外线测量
SRM 方法	非色散红外线测量
约定限值	478.9
相对排放限值百分率要求(95%置信区间)	10%
校准函数: $\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b}x_i$	$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b}x_i = 0.994x_i$
标准状态下有效校准范围	$0 \sim 730.7 \times 10^{-6}$

作为程序 4 的一部分,用超过一天的时间均匀分布进行 AMS 和 SRM 的 5 个并行测量,结果列于表 G.2。

表 G.2 AMS/SRM 并行测量

样品编号, i	AMS 测量值, $x_i/10^{-6}$	AMS 校准值, $\hat{y}_i/10^{-6}$	SRM 测量值, $y_i/10^{-6}$
1	472	469.2	465.6
2	481	478.1	468.6
3	494	491.0	478.9
4	470	467.2	450.1
5	473	470.2	448.4

G.2.2 校准 AMS 测量值的计算

使用 AMS 测量信号的校准函数计算 AMS 的校准值。校准函数在程序 2 测试中确定:

$$\hat{y}_i = \hat{a} + \hat{b} \times x_i \quad \dots\dots\dots (G.1)$$

由表 G.4 中的数值得到:

$$s_D = \sqrt{\frac{1}{5-1} \times 806.31 (\text{mg}/\text{m}^3)^2} = 14.20 \text{ mg}/\text{m}^3$$

满足下列条件,则变异性可被接受:

$$s_D \leq 1.5\sigma_0 k_v$$

式中:

s_D —— D_i 的标准偏差;

σ_0 ——要求的或规定的不确定度;

k_v ——测试参数。

5 次测量的 k_v 值是 0.916 1(见 8.5 中的表 2)。

由变异性测试得到:

$$14.20 \text{ mg}/\text{m}^3 \leq 1.5 \times 0.1 \times 478.9 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 0.916 1 \div 1.96$$

$$14.20 \text{ mg}/\text{m}^3 \leq 33.58 \text{ mg}/\text{m}^3$$

满足接受的条件。因此,可以接受 AMS 的变异性。

当满足下列条件时,校准的 AMS 被接受:

$$|\bar{D}| \leq t_{0.95}(N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0$$

在本例子中,当自由度为 4 和置信水平为 95%(单边)时, t 值等于 2.132。计算下面的值:

$$|\bar{D}| = 24.74 \text{ mg}/\text{m}^3$$

$$t_{0.95}(N-1) = 2.132$$

$$s_D = 14.20 \text{ mg}/\text{m}^3$$

$$\sigma_0 = 66.47 \text{ mg}/\text{m}^3$$

$$t_{0.95}(N-1) \frac{s_D}{\sqrt{N}} + \sigma_0 = \left(2.132 \times \frac{14.20}{\sqrt{5}} + 66.47 \right) \text{ mg}/\text{m}^3 = 80.01 \text{ mg}/\text{m}^3$$

上述计算结果满足下列不等式,校准的 AMS 被接受:

$$|\bar{D}| = 24.74 \text{ mg}/\text{m}^3 \leq 80.01 \text{ mg}/\text{m}^3$$

附 录 H
(资料性附录)
记录与文档管理

H.1 原则

记录每一个显著影响 AMS 的事件。制定和更新 AMS 专属文档,该文档应包含的所有相关信息,由 AMS 的管理者负责。

H.2 建立 AMS 文档

在接收 AMS 时即应建立 AMS 文档,至少应包含以下内容:

- 一张鉴定表;
- 一张跟踪表;
- 校准和验证程序;它可以是制造商的指令,或一个特定的内部程序;
- 所有验证、校准和干预措施的报告。

以下文件也可以包括在文档中:

- 交货证书;
- 制造商关于操作和维护的指令。

应给 AMS 分配一个注册登记号,在仪器上贴上分析仪自身的身份标示,以便更容易识别。

H.3 AMS 文档管理

负责 AMS 的人应持有资格证(初始培训、专业培训、在职培训)。AMS 负责人应确保该文档及时更新,必要时进行校准和维护操作。维护操作的记录应予保存。AMS 退役后,根据国家法律规定,应保留给定时间内的记录,以确保仪器的过往记录。

H.4 AMS 文档的组成

H.4.1 识别记录

该记录应在 AMS 交付后进行,并应标明:

- AMS 型号和名称及其标示;
- 供应商和制造商的名称;
- 安装位置;
- 担保有效期;
- 交付日期及投入服务日期;
- 操作、校准、验证和预防性维护程序的参考资料。

H.4.2 后续记录

由 AMS 的负责人更新后续的记录。应记录每一个影响 AMS 的事件,写明日期、事件的类型、涉及

AMS 的要素、观察和/或结果、参与人姓名及其身份(签名)。

影响 AMS 的事项包括:安装和调试、校准、验证、维护、故障、维修、改进和退役等。

H.4.3 验证报告

验证报告或表格应由 AMS 用户指定的个人完成,按预先指定的程序和频率,进行逐一核查。

H.4.4 校准报告

负责此任务的个人应在每次校准后提交报告。常规校准按照相关程序和预先指定的频率,当确定不符合适用时,应进行验证或干预。校准程序应确保结果与认证的标准相链接。

H.4.5 干预报告

AMS 负责人应记录任何干预并存档。干预可以由生产商、用户或由维修部门进行。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
气体分析 在线自动测量系统
质量保证指南

GB/T 36090—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年3月第一版

*

书号: 155066 · 1-59856

版权专有 侵权必究



GB/T 36090-2018