

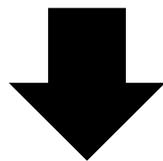
中日VOC等环境热点问题 监测技术研讨交流会

日本大气污染物 相关标准物质体系

公益社団法人 日本环境技术协会
大气部会 主任技术员 加贺 健一郎
2018年6月10日

◆标准物质

为什么需要标准物质？



为确保检测仪的可信度
需要使用标准气体确认（校准）

◆校准

一般来讲所谓校准是指，为将检测仪的测量值用浓度表示，用标准物质作为标准赋予被测量值的工作，是用仪器进行分析时最重要的作业。

校准的基本要求是使用可追溯至国家标准（或SI单位）并已知“不确定度”的标准物质。

◆ 不确定度 (Uncertainty)

所谓“测量不确定度”，与其字面意思相反，实际上是表示“测量数据的“确定度”的指标。

正如风有波动，表示某种现象的数值也会有小幅变动，测量数据也不过是在短时间内捕捉连续细微的变化测出的代表性数值。通过将 these 数值用计量学和统计学方法加以处理，并将这种变化的可能性（存在概率）大的区间用范围来表示，即为测量不确定度。

ISO/IEC 17025 认定的校准机构遵照国际上的估计值标准 GUM (ISO/IEC Guide 98-3) 评估测定不确定度，可保障其内容的透明度及整合度。

◆ 不确定度 (Uncertainty)

测量不确定度在ISO/IEC Guide 99:2007 《国际计量测量用语—基本和通用概念以及术语 (VIM) 》中的定义如下：

“根据所用到的信息，表征赋予被测量值的分散性的非负参数。”

以往测量领域所使用的“误差”，也就是被测量值和真值之间的差的概念，是建立在可掌握真值的前提上的。然而，真值是无人知道的。因为凡是测量必包含造成变化和偏离的因素。所谓的测量不确定度，是在无人知道真值的前提下综合评价这种变化、偏离，进而推定出一个区间，真值包含在这个区间内。

◆今天的内容

- 大气污染物的分类
- 有标准物质的单一成分、混合物
- 没有标准物质的单一成分、混合物

大气污染物的分类

◆日本的大气污染物检测仪

- SO₂检测仪
- NO_x检测仪
- O₃检测仪
- CO检测仪
- NMHC检测仪
- SPM检测仪
- PM2.5检测仪

◆大气污染物的分类

■单一成分

只有1种单体或化合物构成的物质

■混合物

数种物质混合在一起构成的物质

◆大气污染物的分类

■有标准物质

可供应校准用的标准物质

■没有标准物质

不供应校准用的标准物质

◆大气污染物的分类

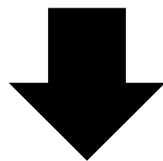
	有标准物质	没有标准物质
单一成分	SO ₂ CO	O ₃
混合物	NO _x NMHC	SPM PM2.5

有标准物质的 单一成分、混合物

- SO₂检测仪
- NO_x检测仪
- CO检测仪
- NMHC检测仪

◆标准物质

有标准物质



可供应标准气体

◆标准气体

将标准气体用ISO Guide 30系列的定义分类

■标准物质

对于一个或多个规定特性，被制作成足够均匀且具有稳定性，可满足测量过程的使用目的的物质。

■有证标准物质

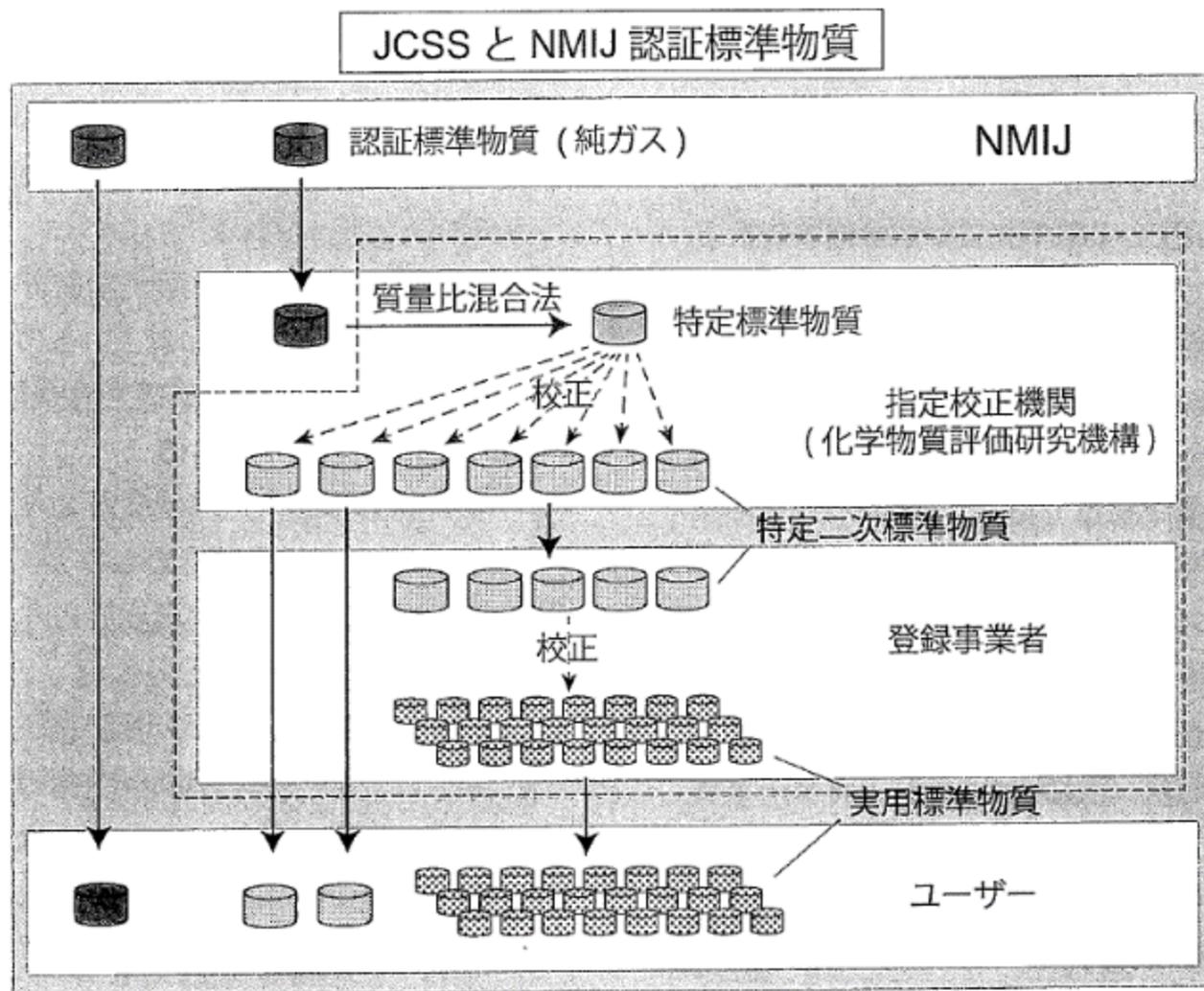
对于一个或多个规定特性，被按照计量学上恰当的程序定值，附有记载规定特性的值及其不确定度以及计量学上的溯源性证书的标准物质。

■不属于任何一种

◆标准气体供应体系

之前由化学品检查协会实施的标准气体质量考核体系，随着1993年计量法的修订，引入了“依照计量法规定的校准单位登记制度”（Japan Calibration Service System (JCSS)），变成按照以特定标准物质为顶点的通过连续比较链来定值的供应体系，开始了可溯源至基于ISO/IEC 17025质量体系进行管理的国家标准（特定标准物质）的标准气体供应。

◆标准气体供应体系



出处：《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》

◆标准气体供应体系

NMIJ（国立研究开发法人产业技术综合研究所（AIST）计量标准综合中心）供应的标准气体是按照有关标准物质生产的国际标准ISO Guide 34及有关校准的国际标准ISO/IEC 17025生产的，被赋予了可溯源至SI的量值的有证标准物质。

JCSS标准气体是通过将从特定标准物质到实用标准物质的连续比较链作为重点的体系供应的，该体系以关于校准能力的国际标准ISO/IEC 17025为基础，但在关于JCSS标准气体的技术指针中，还规定了有关保存的稳定性评价的内容，另外，必须通过特定标准物质的连续比较链溯源至SI单位。

◆标准气体供应体系

NMIJ及JCSS指定校准机构、各登记单位必须**接受**IA JAPAN的**第三方认定**。各登记单位按照IA JAPAN的JCSS规定，NMIJ及指定校准机构CERI（一般财团法人化学物质评价研究机构）按照AS NITE规定接受认定。按照这些认定制度要求，不仅在构建和运用恰当的质量体系方面，还在技术方面接受审核。NMIJ和CERI则通过CIPM（国际度量衡委员会）举办的、各国的计量研究所参加的能力比对验证的结果验证其定值能力。另外，NMIJ和CERI还通过国际性的能力比对验证证明其技能，因此BIPM（国际度量衡局）管理的KCDB（Key Comparison Database）记载范围的**校准能力、标准物质生产能力得到国际上承认**。

◆标准气体的供应

根据计量法第8章“计量仪器的校准等”建立计量仪器及标准物质的溯源制度，该制度规定的供应体系如下。

- ① 接受经济产业大臣指定的**指定校准机构**，使用自行保管的**标准气体制造装置**进行**特定标准物质（基准标准物质）**的制造及维护、管理。
- ② 接受经济产业大臣认定的**认定单位**，对被指定校准机构确定了**浓度值的特定二次标准物质**进行**维护、管理**。指定校准机构在确定特定二次标准气体的值时，应出具有jcss（一般称之为小写jcss。）LOGO的证书。

◆标准气体的供应

③ 认定单位自己配制的实用标准物质的浓度要以特定二次标准气体的浓度值为基础进行定值。

④ 认定单位在市场上销售标准气体时，可对每种产品分别出具有jcssLOGO的证书。

装在高压钢瓶的标准气体按照该制度供应，计量法的计量仪器校准所使用的标准气体应使用该制度规定的1级或2级高压钢瓶装的标准气体。

◆ JCSS供应的无机类标准气体

种类	范围			相对扩展不确定度 ($k=2$) (%)		
		jcoss	JCSS	jcoss	1级	2级
甲烷标准气体 (空气稀释)	1volppm~50volppm		○		1.0	±2.0
丙烷标准气体 (空气稀释)	3.5volppm~500volppm		○		±1.0	±2.0
丙烷标准气体 (氮气稀释)	150volppm~1.5vol%		○		±1.0	±2.0
一氧化碳标准气体 (氮气稀释)	3volppm~50volppm		○		±1.5	±2.5
	50volppm以上~15vol%		○		±1.0	±2.0

出处：根据《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》编制

◆ JCSS供应的无机类标准气体

种类	范围			相对扩展不确定度 ($k=2$) (%)		
		jcoss	JCSS	jcoss	1级	2级
二氧化碳标准气体 (氮气稀释)	3volppm~300volppm					
	300volppm~500volppm		○		±1.0	±2.0
二氧化氮标准气体 (空气稀释)	5volppm~50volppm		○		±5.0	—
氧气标准气体 (氮气稀释)	1vol%~25vol%		○		±1.0	±2.0
	98vol%~100vol%				±0.1	

出处：根据《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》编制

◆ JCSS供应的无机类标准气体

种类	范围			相对扩展不确定度 ($k=2$) (%)		
		jcoss	JCSS	jcoss	1级	2级
一氧化氮标准气体 (氮气稀释)	0.05volppm~0.5volppm	@0.1 volppm		4.5		
		@0.05 volppm		12		
	0.5volppm~1volppm		○			±5.0
	1volppm以上~30volppm		○		±1.5	±2.5
	30volppm以上~5vol%		○		±1.0	±2.0

出处：根据《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》编制

◆ JCSS供应的无机类标准气体

种类	范围			相对扩展不确定度 ($k=2$) (%)		
		jcoss	JCSS	jcoss	1级	2级
二氧化硫标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm ~ 0.5 vol ppm	@0.1 vol ppm		9		
		@0.05 vol ppm		19		
	0.5 vol ppm ~ 1 vol ppm		○			±5.0
	1 vol ppm以上 ~ 50 vol ppm		○		±1.5	±2.5

出处：根据《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》编制

◆ JCSS供应的无机类标准气体

种类	范围			相对扩展不确定度 ($k=2$) (%)		
		jcoss	JCSS	jcoss	1级	2级
二氧化硫标准气体 (空气稀释)	50volppm以上~1vol%		○			
	0.05volppm~0.1volppm	○				
氨气标准气体 (氮气稀释)	20volppm~100volppm	○			1.5	

出处：根据《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》编制

◆ JCSS供应的零位用标准气体

种类	范围	JCSS
发生源用零位调整标准气体 (空气或氮气)	甲烷：0.1 vol ppm 以下	△
	一氧化碳：0.1 vol ppm 以下	△
	二氧化碳：0.1 vol ppm 以下	△
	氮氧化物：0.005 vol ppm 以下	△
	二氧化硫：0.005 vol ppm 以下	△
环境用零位调整标准气体 (氮气)	一氧化氮：0.1 vol ppb以下	△
环境用零位调整标准气体 (空气)	二氧化硫：0.2 vol ppb以下	△
挥发性有机化合物用零位调整气体	苯：0.05 vol ppb	
	三氯乙烯：0.01 vol ppb以下	
	四氯乙烯：0.01 vol ppb以下	
	氯仿：0.01 vol ppb以下	
	二氯甲烷：0.01 vol ppb以下	
	二氯乙烷：0.01 vol ppb以下	
	丁二烯：0.01 vol ppb以下	
	丙烯腈：0.01 vol ppb以下	
	氯乙烯：0.01 vol ppb以下	
	甲苯：0.01 vol ppb以下	
	乙苯：0.01 vol ppb以下	
	邻二甲苯：0.01 vol ppb以下	
间二甲苯：0.01 vol ppb以下		

出处：根据《系列集—产总研标准物质的供应与Si溯源性之-6》编制

◆ JCSS供应的有机类标准气体

种类	范围	相对扩展不确定度 (k=2) (%)
二氯甲烷标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.1
氯仿标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	0.9
三氯乙烯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	0.9
四氯乙烯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.5
二氯甲烷标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	0.9
苯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.8
丁二烯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	2.6
丙烯腈标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	2.4
氯乙烯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	0.8
邻二甲苯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.6
间二甲苯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.7
甲苯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.3
乙苯标准气体 (氮气稀释)	0.1 vol ppm~1 vol ppm	1.3
乙醇标准气体 (氮气稀释)	20 vol ppm~500 vol ppm	0.7(500 vol ppm)
		1.1(100 vol ppm)
9种挥发性有机化合物混合标准气体 (氮气稀释, 各物质浓度在0.1 vol ppm 以上1.0 vol ppm 以下的)	苯	1
	氯仿	1.5
	二氯甲烷	1
	二氯乙烷	2
	三氯乙烯	1
	四氯乙烯	1.5
	丁二烯	1.5
丙烯腈	5	
氯乙烯	1	

种类	范围	相对扩展不确定度 (k=2) (%)
	苯	1
苯等5种混合标准气体 (氮气稀释, 各物质浓度在0.1 vol ppm 以上1.0 vol ppm 以下的)	甲苯	1
	邻二甲苯	1.5
	间二甲苯	2
	乙苯	2
	二氯乙烯	1
	二氯甲烷	2.2
	顺-1,2-二氯乙烯	1
	1,1,1-三氯乙烷	1.5
12种挥发性有机物混合标准气体 (氮气 稀释, 各物质浓度在1 vol ppm以下的)	1,1,2-三氯乙烷	1
	四氯化碳	1.4
	苯	1.1
	二氯乙烷	1.5
	三氯乙烯	1.6
	四氯乙烯	1.7
	顺-1,3-二氯丙烯	2
	反-1,3-二氯丙烯	1.1
	乙醛	1.2
	甲苯	1
12种挥发性有机物混合标准气体 (氮气 稀释, 各物质浓度在1 vol ppm以下的)	乙苯	1
	苯乙烯	1.2
	邻二甲苯	1.4
	间二甲苯	1.2
	对二甲苯	1.8
乙醛标准气体 (氮气稀释)	1 vol ppm	4.1

◆大气污染检测仪使用的标准气体

检测仪校准用标准气体，使用基于**计量法溯源制度（JCSS）的1级或2级标准气体**。该制度是对于作为登记单位的制造厂家等定值并供应的标准气体，对外证明其与国家计量标准有联系的体系。

计量法溯源制度中没有规定有效期。但标准气体因种类不同其浓度会随着时间变化，作为登记单位的**制造厂家独自设定作为保质期或租借期的有效期**。

作为使用者，最好在设定的期限内使用，过了有效期的标准气体，即使有充分的压力残余，也需要更换成新的。

◆大气污染检测仪使用的标准气体

大气环境连续自动监测中，用于一氧化碳、碳氢化合物检测仪的校准、以及用于二氧化硫、氮氧化物检测仪的校准的校准用气体配制装置的原料气，使用市场上出售的高压钢瓶装的标准气体。

标准气体作为基于计量法的溯源制度供应的“实用标准气体”，应保证一定的精度范围内的浓度值，并应用户的要求出具JCSS（Japan calibration service system：一般称之为大写JCSS。）证书。该制度是对于作为登记单位的制造厂家等定值并供应的标准气体，对外证明其与国家计量标准有联系的体系。

◆校准

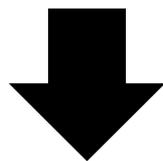
- | | | |
|-----------------|---|---|
| SO ₂ | → | <ul style="list-style-type: none">• 标准气体用空气稀释使用 |
| CO | → | <ul style="list-style-type: none">• 标准气体直接使用 |
| NO _x | → | <ul style="list-style-type: none">• 标准气体用空气稀释使用• 校准使用的是NO标准气体 |
| NMHC | → | <ul style="list-style-type: none">• 标准气体直接使用• 校准使用的是CH₄标准气体 |

没有标准物质的 单一成分、混合物

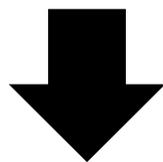
- O_3 检测仪
- SPM检测仪
- PM2.5检测仪

◆标准气体

没有标准物质



没有装在高压钢瓶的标准气体供应



怎样校准?

◆日本的O₃检测仪校准

【法律规定】 …… 大气污染防治法第22条（连续自动监测）

大气污染防治法施行规则第18条第1款第5项

第18条 令别第5的备考中环境省令规定的小时值的计算，对于以下各项规定的物质，应分别使用各该项记载的检测仪对大气连续1小时吸附后进行。

五 使用日本工业规格B7957规定的浓度的中性磷酸盐缓冲碘化钾溶液，利用吸光光度法或电量法的氧化剂检测仪，
按照日本工业规格B7957规定的方法进行过校准的，或者利用紫外线吸收法或乙烯的化学发光法测量臭氧的检测仪

JIS B7957: 1992 (1976年制定)
大气中的臭氧及氧化剂的自动检测仪
定值方法→KI法

2006年修订

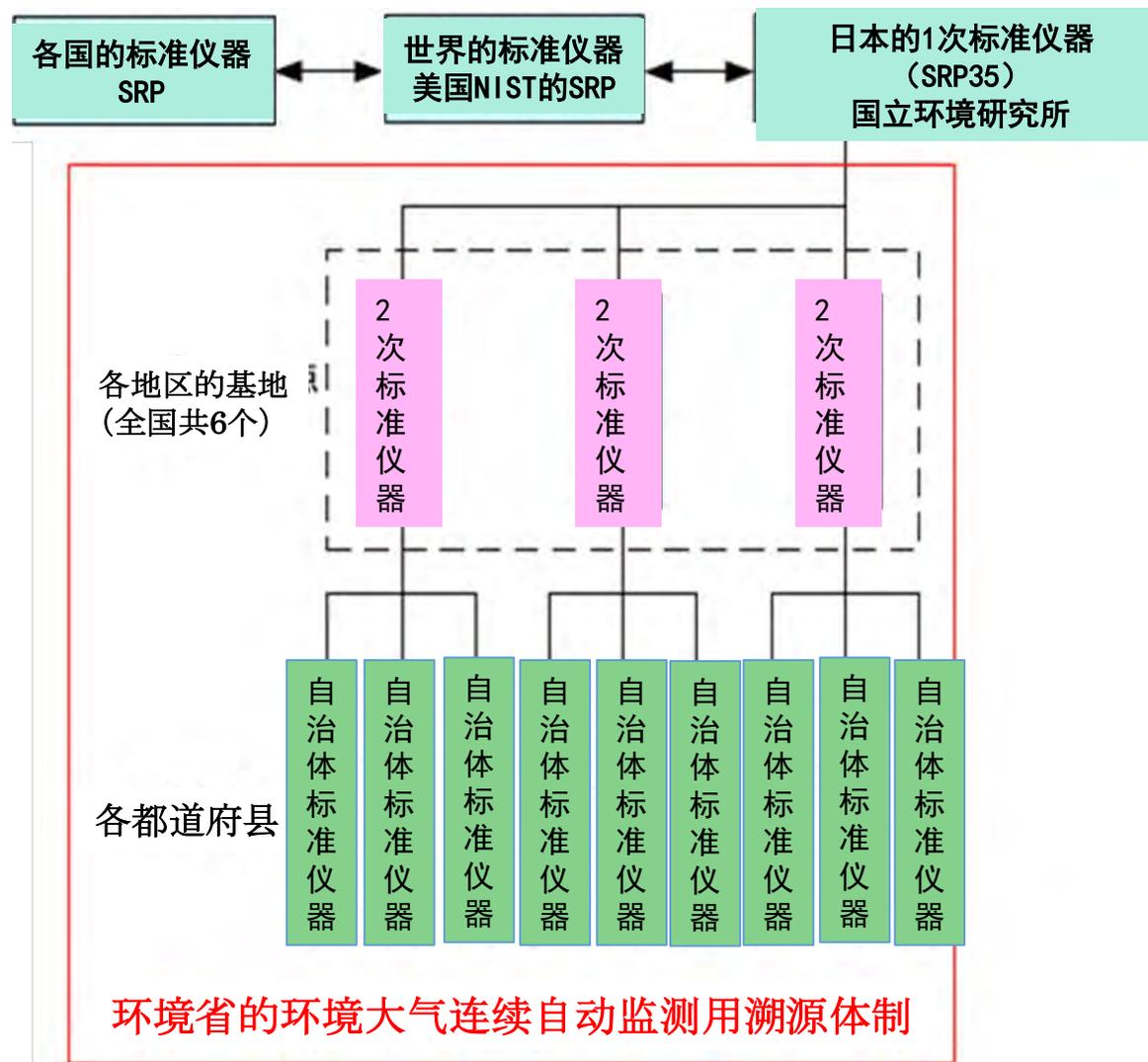
JIS B7957: 2006
大气中的臭氧及氧化剂的自动检测仪
定值方法→【附属文件2】UV法
【附属文件3】KI法、GPT法

整合

大气环境连续自动监测手册
(1980年编制)

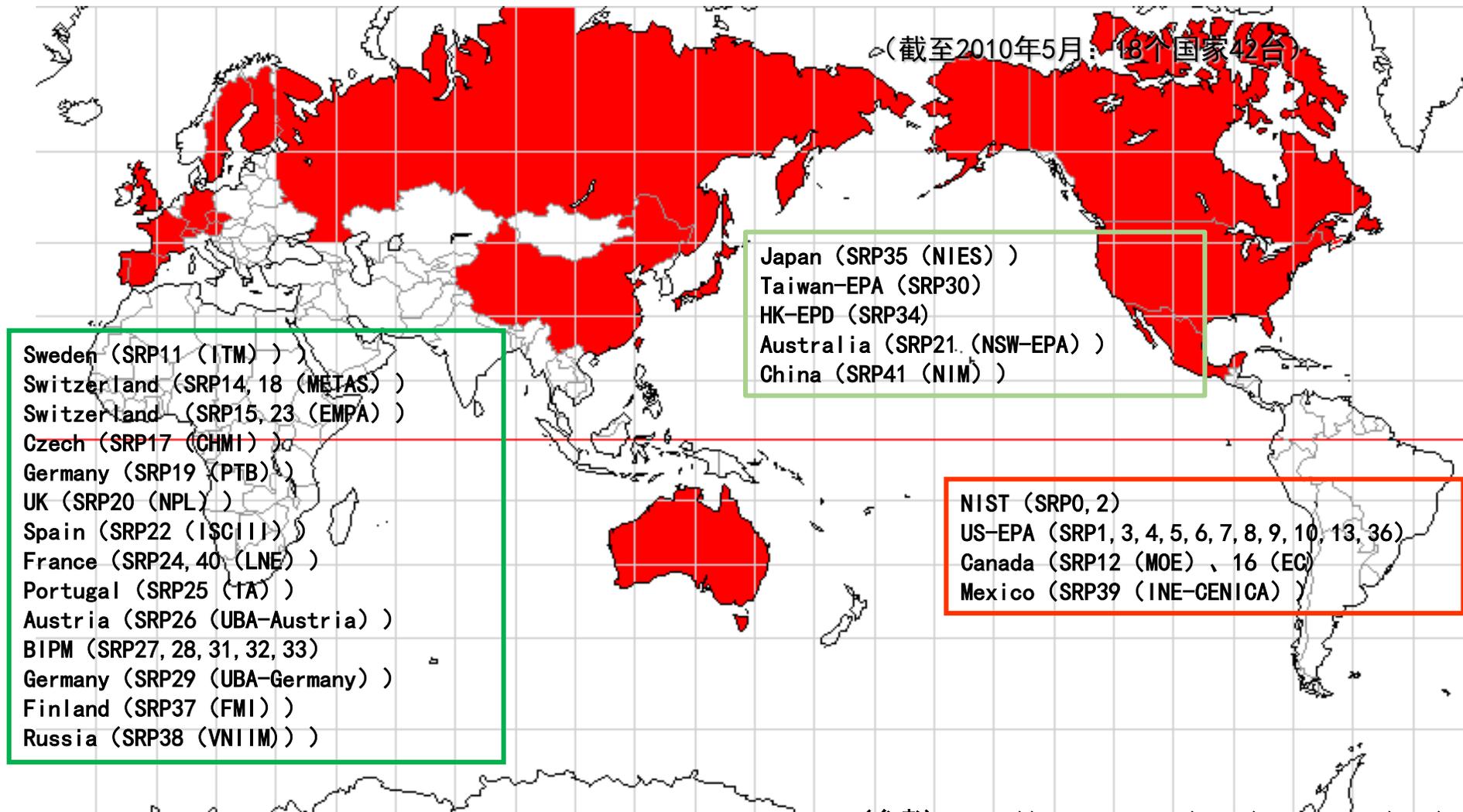
2010年3月修订

◆O₃检测仪的溯源体制



◆各国SRP的拥有情况

※SRP (Standard Reference Photometer)



(参考) <http://www.nist.gov/cstl/analytical/gas/srp.cfm>

◆SPM检测仪、PM2.5检测仪的校准

被测物	标定方法	成分名	
		SPM	PM2.5
等价输入	理论值	静态灵敏度确认	
零点校准用空气	理论值 (零)	空白试验	
含有校准用粒子的校准用空气	标准测定法	动态校准	—
环境空气	标准测定法	动态灵敏度确认试验	一致性确认试验
		—	等价性评价试验

◆SPM检测仪、PM2.5检测仪的校准

■静态灵敏度确认（校准）

使用在测定对象成分浓度发生理论上的反应的情况下等价的吸收膜等对检测仪的刻度进行校准的方法。操作较容易

■动态校准

使用测定对象成分的校准用气体对检测仪刻度进行校准的方法，由于气体的流动及测定和实测时是完全相同的过程，具有对于所有气体成分检测仪可适用相同方法的普遍性。

◆SPM检测仪、PM2.5检测仪的校准

■使用包含校准用粒子的校准用空气进行动态校准（SPM）

用低流量空气采样器测定使用了校准用粒子的粒子发生装置产生的校准用空气的质量浓度，同时向被校准的检测仪中导入校准用空气，调整被校准的检测仪的示值。（相当于单独试验）

■动态灵敏度确认试验（SPM）

在使用标准测定法即低流量空气采样器的同时，使用大气样品在2-3天的测定期间内进行3次以上的检测，确认与标准测定法得出的测定值之间的差在 $\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 或 $\pm 10\%$ 的范围内（相当于单独试验）

■一致性评价试验（PM2.5）

自治体引入仪器时实施，与标准测定法或已确认了等价性的自动检测仪的并行试验（相当于单独试验）

■等价性评价试验（PM2.5）

环境省实施，与标准测定法的并行试验（相当于型式试验）

END