

环境空气氟化物采样器校准规范

编制说明

重庆市生态环境监测中心
重庆市计量质量检测研究院
辽宁省计量科学研究院
青岛崂应海纳光电环保集团有限公司
青岛明华电子仪器有限公司
2023年5月

目 录

一、任务来源.....	1
二、编制规范的目的和意义	1
三、国内外相关法规研究	2
1.国外相关方法标准	2
2.国内相关方法标准	7
四、氟化物采样器的现状	8
1.标准的变更	8
2.国内生产厂家设备调研	9
五、校准规范编写依据.....	11
六、规范的主要内容及技术关键	11
1.对范围的说明	11
2.对计量特性的说明	111
3.对气密性的说明	19
4.对校准项目的说明	20
七、总结.....	21

《环境空气氟化物采样器校准规范》 编制说明

一、任务来源

根据国家市场监管总局办公厅印发《2022 年国家计量技术规范项目制定、修订计划》，全国生态环境监管专用计量测试技术委员（MTC41）组织申报的《环境空气氟化物采样器校准规范》获批立项。本规范由重庆市生态环境监测中心、重庆市计量质量检测研究院和辽宁省计量科学研究院、青岛崂应海纳光电环保集团有限公司、青岛明华电子仪器有限公司联合申请，并于 2022 年 9 月 1 日获批复，正式启动起草编制工作。

二、编制规范的目的和意义

目前，生态环境部发布的 HJ 194—2017《环境空气质量手工监测技术规范》、HJ 955—2018《环境空气氟化物的测定滤膜采样/氟离子选择电极法》等行业标准中，规定了环境空气中氟化物采样的工作流量分别为 16.7 L/min（24 h 均值采集流量）和 50 L/min（1h 均值采集流量），采样器流量示值误差不超过 $\pm 2\%$ ；且采用两层滤膜叠加采样的方式，采样系统压力明显增大，要求采样泵可以克服 20 kPa 的压力负载。针对上述要求，我国目前的国家计量检定规程均不适用，如 JJG 956—2013《大气采样器》适用于转子流量计原理的大气采样器，且对负载能力的要求仅 4.5 kPa，而氟化物采样器属于电子式原理，在 50 L/min 时要求有 20 kPa 以上的负

载能力；JJG 943—2011《总悬浮颗粒物采样器》适用于总悬浮颗粒物采样器，采样工作流量分别为 1.05 m³/min（大流量）和 0.1 m³/min（小流量）的采样器，示值误差要求不超过±5%，且对负载能力要求的是（4~6）kPa，也不适于氟化物采样器要求；此外，对氟化物采样器环境温度、流量计前温度、环境大气压、流量计前压力等关键参数的校准在上述两项标准中也无法体现和匹配。因此，有必要针对环境空气氟化物采样器的校准开展深入研究。

由于缺乏全国统一、适配的检定或校准规范，各检定、校准机构参照标准和实施方式差异较大，出具的校准证书中对校准项目、校准方法、校准结果表述不一致，对后续采样器进行监测采样的准确性造成影响，不利于量值溯源的统一。

经充分调研，各机构主要参考 JJG 520—2005《粉尘采样器》、JJG 943—2011《总悬浮颗粒物采样器》、地方校准规范以及机构内部编撰的作业指导书等，校准的校准项目、校准方法各异，很难验证氟化物采样器的具体性能指标，量传体系差异较大。

环境空气氟化物采样器校准规范制定完成后，可以从量值源头保障监测数据的准确，规范现有各类环境空气氟化物采样器的技术要求，保障生态环境执法监测、企业自行监测等重点监测数据的量值统一。

三、国内外相关法规研究

1. 国外相关方法标准

ISO 15713—2006《固定源排放——气态氟化物含量的采样和测定》

中，采用的是过滤器加吸收液（0.1 mol/L NaOH）的方法，滤器没有特别指明是哪种类型，材质只要求采用耐受氟的材质，不能是玻璃介质。将吸收液（0.1 mol/L NaOH）中的样品以 1:1 的比例加入 TISAB（氯化钠、冰乙酸、柠檬酸），加入氢氧化钠调节 pH 为（5.0~5.5）后用磁力搅拌器搅拌，用离子选择电极测定；未给出重复测量的 SD；MDL 为 0.1 mg/m³（采集样品体积为 0.1 m³时），ISO 要求对 0.3 μm 的颗粒物阻留效率超过 99.5%，采样速率为 2 L/min~6 L/min。

美国 ASTM D 3266—91《大气中颗粒物及酸性气态氟化物自动分离及收集（双纸带取样法）》提出了用 0.1 mol/L 柠檬酸（用 95%的乙醇溶解）浸渍的纸袋采集颗粒态的氟化物，用 0.5 mol/L NaOH（用含 5%甘油的 95%的乙醇溶液溶解）溶液浸渍的纸袋采集气态的氟化物。采集的样品回实验室将样品剪成小块儿，加入 1+1 的 TISAB（冰乙酸、氯化钠、环己二胺四乙酸），加入 5 mol/L 的氢氧化钠调节 pH 为（5.0~5.5）溶解，涡旋震荡几分钟用离子选择电极测定。采样流量为（0~30）L/min，对于已知浓度为（2~20）μg/m³的氟化物，采样时间（20~120）min 时，方法的回收率可以达到 95%。精密度显示了包括采集效率在内，当浓度为（1~3）μg/m³时，测量的相对标准偏差为 5%；浓度为（10~20）μg/m³时，相对标准偏差小于 1%。

美国 ASTM D 3268—91《大气中颗粒物及酸性气态氟化物分离及收集（碳酸氢钠涂料玻璃管与颗粒物过滤器法）》采用 1.2 m 长、7 mm 直径的硼硅酸盐玻璃管，用 5%的碳酸氢钠溶液浸润，沥干再用无氟的热气

体快速吹干（无氟的热空气需要特别去制备）。下面直接连接过滤器，滤器为聚丙烯材质，其中含有 47 mm 的滤膜。采样 12 h，速度控制在 15 L/min。将采集的样品带回实验室，将采集管垂直放置，下端用帽封严，其中加入 5.0 mL 1+1 的 TISAB（冰乙酸、氯化钠、环己二胺四乙酸），加入 5 mol/L 的氢氧化钠调节 pH 为（5.0~5.5），轻摇湿润管所有内壁，将溶液转移至聚乙烯烧杯中，用离子选择电极测定。当氟化物为（0.5~3.3） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时，气态氟化物的标准偏差为 0.051 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；采样（15~120）min 时，气体氟化物回收率达到 95%（总氟化物含量在 40 μg 时）。方法适用于以 15 L/min 流量，采集 12 h，检测范围（0.1~50） $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

美国 ASTM D 3267—91《大气中颗粒物及水溶性气态氟化物分离及收集的标准试验方法（滤器法及撞击滤尘器法）》。采用前置过滤器（用 0.1 mol/L 柠檬酸用 95% 的乙醇溶解浸渍处理，滤器固定用的是聚丙烯材质，滤器要酸化处理）加撞击滤尘器分别采集颗粒态和水溶性气态氟化物。撞击滤尘器最高采样时间为 3 h，其中放有（75~150）mL 的试验用水（电导率小于 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的双蒸水或去离子水），采样空白为 150 mL 的去离子水置于撞击滤尘器中但是不连接采样设备。将采集后样品带回实验室用聚乙烯瓶（聚丙烯）加入等体积的 TISAB（冰乙酸、氯化钠、环己二胺四乙酸），加入 5 mol/L 的氢氧化钠调节 pH 为（5.0~5.5）用离子选择电极测定。短时间采样（小于 3h），流量采用 30 L/min；长时间采样（24 h~72 h），流量采用 15 L/min，最大采样体积为 12 m^3 。需要在撞击滤尘器上安装液位补偿的设备，减少水的蒸发影响。

澳大利亚标准委员会 AS/NZS 3580.13.2:2013 《环境空气采样和分析方法气态和颗粒态氟化物检测指南双层滤膜采样》推荐的方法是用 0.1 mol/L 柠檬酸-乙醇溶液浸渍的 Whatman 42 号滤纸（Grade42：孔径 2.5 μ m，Whatman 纤维滤膜）和 0.5 mol/L 氢氧化钠（5%甘油+85%乙醇溶液）浸渍的 Whatman 4 号滤纸（Grade4：孔径 20 μ m~25 μ m），分别收集空气中的颗粒态氟化物和酸性 F⁻蒸气。用硫酸提取第一张滤纸上的 F⁻，用水提取第二张滤纸上的 F⁻，用电位滴定法进行测定。该方法收集效率 \geq 98%，测定的准确度在 10%以内，缺点是采样时间较长。滤膜自然干燥或者在烘箱中 50 $^{\circ}$ C下干燥。将采样后的滤膜取下剪碎加入 50 mL TISAB 超声提取 5 min 后测定。标准曲线的使用液需要现用现配，储备液可在冰箱中保存 12 个月；20 μ g/mL 的标准溶液需要现用现配。

国外相关标准方法汇总情况如表 1 所示。

表 1 国外氟化物现有标准/推荐方法汇总

来源	方法名	采样方法	测定方法	适用范围	检出限/采用速率
国际标准化组织 (ISO)	ISO15713-2006 Stationary source emissions Sampling and determination of gaseous fluoride content (固定源排放——气态氟化物含量的采样和测定)	过滤器和吸收瓶	离子选择电极和离子色谱	固定源	MDL=0.1 mg/m ³ (采集样品体积为 0.1 m ³ 时) 采样流量为 2~6 L/min

来源	方法名	采样方法	测定方法	适用范围	检出限/采用速率
澳大利亚标准委员会 (AS)	AS/NZS 3580.13.2:2013 Methods for sampling and analysis of ambient air -Determination of gaseous and acid-soluble particulate fluorides - Manual, double filter paper sampling (环境空气中颗粒物及酸溶气态氟化物的采样和分析方法-双层滤膜法)	双层滤纸	离子选择电极	环境空气	MDL=0.15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, (50 L/min 流量采集 24h 时), 检测上限 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (采集 24h)
美国材料与试验协会 (ASTM)	ASTM D 3266-91 Standard Test Method for Automated Separation and Collection of Particulate and Acidic Gaseous Fluoride in the Atmosphere (Double Paper Tape Sampler Method) 大气中颗粒物及酸性气态氟化物自动分离及收集 (双纸带取样法)	双层纸带	离子选择电极	环境空气	采样流量为 (0~30L/min; (20~120) min 时, 方法的回收率可以达到 95%
	ASTM D 3268-91 Standard Test Method for Separation and Collection of Particulate and Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Sodium Bicarbonate-Coated Glass Tube and Particulate Filter Method) (大气中颗粒物及酸性气态氟化物分离及收集 (碳酸氢钠涂料玻璃管与颗粒物过滤器法))	涂料管+过滤器	离子选择电极	环境空气	检测范围 (0.1~50) $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 采用 15 L/min 流量, 采集 12 h; 采样 (15~120) min 时气体氟化物回收率达到 95%
	ASTM D 3267-91 Standard Test Method for Separation and Collection of Particulate and Water-Soluble Gaseous Fluorides in the Atmosphere (Filter and Impinger Method) 大气中粒子及水溶性气态氟化物分离及收集的标准试验方法 (滤器法及撞击滤尘器法)	过滤器+撞击滤尘器法 (吸收瓶)	离子选择电极	环境空气	采样流量为 (15~30) L/min; 最大采样体积 12 m^3 ; 只采集水溶性的气态氟化物

2.国内相关方法标准

目前我国环境监测领域，对于环境空气中氟化物的分析方法，现行有效的仅有 HJ 955—2018《环境空气氟化物的测定滤膜采样/氟离子选择电极法》和 HJ 481—2009《环境空气氟化物的测定石灰滤纸采样氟离子选择电极法》两个。前者采用主动采样法，采样流量为 16.7 L/min 和 50L/min，用磷酸氢二钾等浸液浸渍的滤膜采集混合态的氟化物；后者采用被动采样，用石灰悬浊液浸渍的滤纸吸附气态氟化物。两种方法都是采用了溶液浸渍处理的滤膜/滤纸进行主动和被动采集。前者提出了小时均值和 24h 均值的主动采样方法，后者被动采样时间为 7 天~1 个月。

职业卫生领域，氟化物测定标准主要有 GBZ/T 160.36—2004《工作场所空气中有毒物质测定氟化物》，用离子选择电极法测定混合态氟化物。短时间采样时，在采样点将装好 2 张浸渍滤纸的采样夹，以 5L/min 流量采集 15 min 空气样品；长时间采样时，在采样点将装好 2 张浸渍滤纸的小型塑料采样夹，以 1 L/min 流量采集（2~8）h 空气样品；个体采样时，在采样点将装好 2 张浸渍滤纸的小型塑料采样夹佩戴对象的前胸上部，尽量接近呼吸带，以 1 L/min 流量采集（2~8）h 空气样品。

国内相关标准方法汇总情况如表 2 所示。

表 2 国内氟化物现有标准方法汇总

标准名称	采样方式	测定方法	适用范围
HJ 955-2018 环境空气氟化物的测定滤膜采样/氟离子选择电极法	双层滤膜	离子选择电极	环境空气

HJ 481-2009 环境空气氟化物的测定石灰滤纸采样 氟离子选择电极法	滤纸	离子选择电极	环境空气
GBZ 160.36-2004 工作场所空气中有毒物质测定氟化物	双层滤纸	离子选择电极和 离子色谱	工作场所

四、环境空气氟化物采样器的现状

1.标准的变更

环境空气氟化物采样器随着标准的更新，也经历了更替换代。原来的氟化物采样器主要依据 HJ 480—2009《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》，使用中流量采样泵，采集流量设置为（100~120）L/min，使气流速度为 0.3 m/s~0.4 m/s，采样头如图 1 所示。而对于采样器采样流量误差和负载能力没有明确的要求。

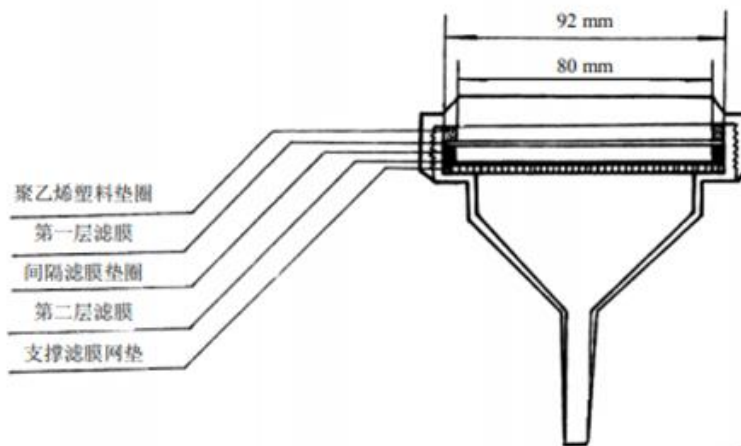
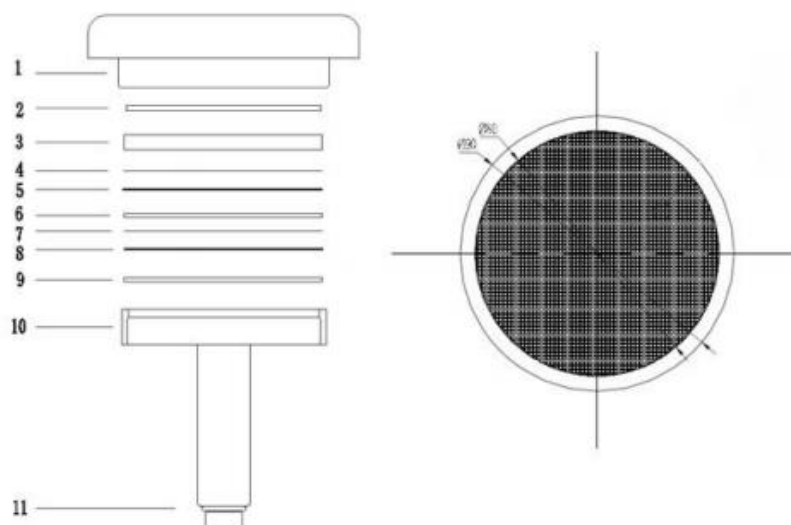


图 1 HJ 480—2009 中对氟化物采样头要求示意图

随着 HJ 955—2018《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法》发布实施，替代了 HJ 480—2009《环境空气 氟化物的测定 滤膜采样氟离子选择电极法》，对于环境空气氟化物采样器提出了新的要求。即采样器应配有电子流量计和流量补偿系统，流量为 50 L/min 时，

采样泵可克服 20 kPa 的压力负荷；1 h 均值测定时，以 50 L/min 流量采集，至少 45 min；24 h 均值测定时，以 16.7 L/min 流量采集；采样器流量检查时要求流量示值误差不超过±2%；对采样头结构也提出了要求，如图 2 所示。原有的环境空气氟化物采样器也逐渐退出了采样舞台。目前环境空气氟化物采样器的生产厂家主要有青岛崂应、青岛明华、青岛金仕达、青岛众瑞、武汉天虹等。



1—防雨罩；2—滤膜夹上密封垫；3—滤膜夹上盖；4—第一层滤膜；5—第一层支撑滤膜网垫（孔径 1 mm，孔间 0.4 mm~0.5 mm）；6—间隔滤膜垫圈；7—第二层滤膜；8—第二层支撑滤膜网垫（孔径 1 mm，孔间 0.4 mm~0.5 mm）；9—滤膜夹下密封垫；10—采样头底座；11—密封 O 型圈

图 2 HJ 955—2018 标准中对氟化物采样头要求示意图

2.国内生产厂家设备调研

我国相关企事业单位在用环境空气氟化物采样器 15000 台以上。随着我国环境监测、疾病卫生等事业的发展，应用及数量将急剧增长。我国目前环境空气氟化物采样器的主要生产厂家有青岛众瑞智能仪器股份

有限公司、青岛崂应环境科技有限公司、青岛明华电子仪器有限公司、武汉天虹环保产业股份有限公司等数十个厂家。制定并实施《环境空气氟化物采样器校准规范》，将有助于完善该类仪器的量传体系，实现环境空气氟化物采样器量值统一，降低因采样结果误差过大带来的监测风险，促进相关监测工作在全国范围内更具可比性，对照评判标准趋于一致。

目前常见的环境空气氟化物采样器调研情况如表 3 所示。

表 3 环境空气氟化物采样器调研情况表

序号	生产企业	仪器型号及名称	工作流量点
1	青岛崂应环境科技有限公司	崂应 2037 型 空气氟化物/重金属采样器（增强型）	16.7 L/min、50 L/min
		崂应 2034 空气重金属采样仪	16.7 L/min、50 L/min
2	青岛明华电子仪器有限公司	MH1200F 大气氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min
		MH1205 恒温恒流大气/颗粒物采样器	16.7 L/min、50 L/min
3	青岛众瑞智能仪器有限公司	ZR-3920G 高负压环境空气颗粒物采样器	16.7 L/min、50 L/min
		ZR-3920 型 环境空气颗粒物采样器（高负压型）	16.7 L/min、50 L/min
4	武汉天虹环保产业股份有限公司	TH-150E 环境空气氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min
		TH-150D-II 智能中流量大气颗粒物采样器	16.7 L/min、50 L/min
		TH-150K 环境空气氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min
5	深圳国技仪器有限公司	ADS-2062G 高负压智能综合采样器	16.7 L/min、50 L/min
6	青岛金仕达电子科技有限公司	KB-100 空气氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min
		KB-120F 智能颗粒物中流量采样器	16.7 L/min、50 L/min
7	青岛路博建业环保科技有限公司	LB-2070 氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min
8	浙江恒达仪器仪表股份有限公司	ZC-Q0103 大气氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min

序号	生产企业	仪器型号及名称	工作流量点
9	青岛动力伟业环保设备有限公司	DL6000F 空气氟化物采样器	16.7 L/min、50 L/min

五、校准规范编写依据

JJF 1001—2011 通用计量术语及定义

JJF 1059.1—2012 测量不确定度评定与表示

JJF 1071—2010 国家计量校准规范编写规则

HJ 194—2017 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 955—2018 环境空气 氟化物的测定 滤膜采样/氟离子选择电极法

六、规范的主要内容及技术关键

1.对范围的说明

本规范适用于环境空气氟化物采样器的校准。

生态环境保护部 HJ 955—2018 中规定环境空气氟化物采样器采样的常用流量点有 16.7 L/min 和 50 L/min，且流量示值误差不超过±2%。因此只要环境空气氟化物采样器包含了 16.7 L/min、50 L/min 就可以采用本规范进行校准。

2.对计量特性的说明

2.1 对温度示值误差的说明

目前绝大多数采样器的环境温度感应探头都是在仪器内部、底部等隐蔽位置，此外流量计前温度感应探头在仪器内部的流通管路中，探头拆卸十分繁琐，因此常规的油浴、水浴等类似方法已经不适用。可采用将采样器环境温度感应探头或流量计前温度感应探头和标准温度计置于

同一大气环境中进行比对的方式进行校准。计量特性方面，HJ 194—2017 规定，要求当温度误差超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时需要校准，在参考了表 5 和表 6 的试验验证结果后，确定了计量特性中的环境温度示值误差不超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；流量计前温度示值误差不超过 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 5 环境温度示值误差结果汇总表

厂家名称	产品型号	环境温度示值误差 ($^{\circ}\text{C}$)	规范要求	合格率
青岛众瑞	ZR-3920G	1.2	$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	100%
	ZR-3920G	1.8		
青岛崂应	崂应 2037	0.7		
	崂应 2034	/		
青岛金仕达	KB-100	1.9		
	KB-100	-0.4		
青岛明华	MH1200-F	-0.2		
	MH1200-F	-0.2		
武汉天虹	TH-150K	2.0		
	TH-150K	0.2		
深圳国技	ADS-2062G	-0.4		

表 6 流量计前温度示值误差结果汇总表

厂家名称	产品型号	流量计前温度示值误差 ($^{\circ}\text{C}$)	规范要求	合格率
青岛众瑞	ZR-3920G	/	$\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$	100%
	ZR-3920G	/		
青岛崂应	崂应 2037	1.6		
	崂应 2034	1.3		
青岛金仕达	KB-100	0.6		
	KB-100	-0.4		
青岛明华	MH1200-F	-1.9		
	MH1200-F	-0.1		
武汉天虹	TH-150K	2.0		
	TH-150K	0.4		
深圳国技	ADS-2062G	-0.4		

2.2 对压力示值误差的说明

2.2.1 对环境大气压示值误差的说明

本规范中的环境大气压示值误差校准的方法参考了 JJG 1169—2019

中 5.3.2 条。计量特性方面，HJ 194—2017 规定，要求当压力误差超过±1 kPa 时需要校准，在参考了表 7 的试验验证结果后，确定了环境大气压示值误差不超过±500 Pa，既保证符合 HJ 194—2017 等要求，也符合市场上所使用采样器的实际情况。

表 7 环境大气压示值误差结果汇总表

厂家名称	产品型号	环境大气压示值误差 (Pa)	规范要求	合格率
青岛众瑞	ZR-3920G	-70	±500 Pa	100%
	ZR-3920G	160		
青岛崂应	崂应 2037	140		
	崂应 2034	-130		
青岛金仕达	KB-100	310		
	KB-100	-70		
青岛明华	MH1200-F	90		
	MH1200-F	130		
武汉天虹	TH-150K	70		
	TH-150K	280		
深圳国技	ADS-2062G	20		

2.2.2 对流量计前压力示值误差的说明

本规范中流量计前压力示值误差的校准方法采用了“动态平衡法”，即将采样器专用的采样头、直管段、数字压力计、采样器进气口通过三通管相连后再进行校准实验，连接示意图如图 3 所示，其中三通管流量流通部分的内径和直管段内径保持一致，且数字压力计的三通连接部分应尽可能的接近采样器的进气口。为了减小流量波动对压力测量的影响，本规范规定对 16.7 L/min 和 50 L/min 流量点对应的流量计前压力进行测量，进而达到测量流量计前压力示值误差的目的。计量特性方面，HJ 194—2017 规定，要求当压力误差超过±1 kPa 时需要校准，在参考了表 8 试验验证结果后，确定了流量计前压力示值误差不超过±500 Pa。

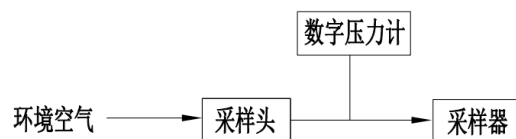


图 3 流量计前压力示值误差校准连接图

表 8 流量计前压力示值误差结果汇总表

厂家名称	产品型号	16.7 L/min	50 L/min	规范要求	合格率
		流量计前压力示值误差 (Pa)			
青岛众瑞	ZR-3920G	20	10	±500 Pa	100%
	ZR-3920G	40	10		
青岛崂应	崂应 2037	0	10		
	崂应 2034	10	10		
青岛金仕达	KB-100	20	30		
	KB-100	20	-60		
青岛明华	MH1200-F	60	-50		
	MH1200-F	300	150		
武汉天虹	TH-150K	-20	40		
	TH-150K	-20	-10		
深圳国技	ADS-2062G	-110	-140		

2.3 对流量示值误差的说明

本规范规定了选择常用流量 16.7 L/min 和 50 L/min 作为流量测量点，与 HJ 955—2018 中规定环境空气氟化物采样器设计的常用流量点 16.7 L/min、50 L/min 相匹配。

本规范中流量示值误差的校准方法采用的是标准表法。常用的标准表有孔口流量计、罗茨流量计、孔板流量计、皮膜流量计、湿式气体流量计。根据 HJ 955—2018 中规定环境空气氟化物采样器的流量示值误差不超过±2%的要求，使用最大允许误差绝对值应不大于被校采样器最大允许误差绝对值的 1/3 的流量标准器可以满足需求，在此对具体原理的

流量计标准器不做硬性规定。此外由于采样器和标准器都有不同流量的显示，如刻度流量、工况流量、标况流量等，根据实际使用情况以及为了避免不同状态的换算引起错误，本校准规范选用工况流量进行校准。

本规范中特别提到了 16.7 L/min 专用直管段，对有 16.7 L/min 专用直管段厂家的采样器必须更换相对应的直管段后才能进行 16.7 L/min 流量示值误差实验，常见的不同厂家采样器是否具有 16.7 L/min 专用直管段调研情况如表 9。

表 9 直管段调研情况表

厂家名称	产品型号	16.7 L/min 专用直管段	
		是	否
青岛众瑞	ZR-3920G	√	
青岛崂应	崂应 2037		√
	崂应 2034		√
青岛金仕达	KB-100		√
青岛明华	MH1200-F	√	
武汉天虹	TH-150K		√
深圳国技	ADS-2062G		√

本规范中规定了需要将采样器配套的采样头与采样器进气口相连。为验证同一种采样器采用不同厂家采样头连接后对流量的影响规律，按照表 10 进行了采样头实验，结果显示 50 L/min 流量点的示值误差最大差值可以达到 3.26%，16.7 L/min 流量点的示值误差最大差值可以达到 6.93%。因此进行流量校准实验或者采样时必须采用氟化物采样器配套的采样头进行实验，并在校准原始记录和校准证书中体现。

表 10 采样头配对实验情况表

	青岛众瑞	武汉天虹	青岛金仕达	青岛明华	青岛崂应	深圳国技
青岛众瑞	√	×	×	×	√	√
武汉天虹	×	√	×	×	×	×

青岛金仕达	×	×	√	√	×	×
青岛明华	×	×	√	√	×	×
青岛崂应	√	×	×	×	√	√
深圳国技	√	×	×	×	√	√

针对不同厂家不同型号的采样器进行了流量示值误差实验，实验结果见表 11。结果显示：所有的采样器流量示值误差都在±2%以内，合格率为 100%，结果和计量性能的规定相适应。

表 11 流量示值误差结果汇总表

厂家名称	产品型号	流量示值误差 (%)		规范要求	合格率
		16.7 L/min	50 L/min		
青岛众瑞	ZR-3920G	-1.47	-0.46	±2%	100%
	ZR-3920G	0.42	1.52		
青岛崂应	崂应 2037	0.66	0.91		
	崂应 2034	-0.77	-0.95		
青岛金仕达	KB-100	0.48	-1.38		
	KB-100	-1.82	-0.58		
青岛明华	MH1200-F	-0.77	-1.59		
	MH1200-F	0.60	-0.64		
武汉天虹	TH-150K	-1.07	-0.79		
	TH-150K	-0.24	-1.05		
深圳国技	ADS-2062G	0.97	-0.44		

2.4 对流量重复性的说明

本规范中流量重复性的测试参考了 JJG 943—2011 《总悬浮颗粒物采样器》的流量重复性的内容，但是次数改为 6 次。流量重复性测试结果见表 12。

表 12 流量重复性结果汇总表

厂家名称	产品型号	重复性 (%)		规范要求	合格率
		16.7 L/min	50 L/min		
青岛众瑞	ZR-3920G	0.13	0.05	不大于 1%	81.8%
	ZR-3920G	0.51	0.11		
青岛崂应	崂应 2037	0.31	0.47		
	崂应 2034	0.59	0.12		
青岛金仕达	KB-100	1.16	0.61		
	KB-100	0.29	0.06		

青岛明华	MH1200-F	0.58	0.21		
	MH1200-F	0.31	0.54		
武汉天虹	TH-150K	0.77	0.53		
	TH-150K	3.41	0.48		
深圳国技	ADS-2062G	0.76	0.23		

2.5 对流量稳定性的说明

因 HJ 955—2018《环境空气氟化物的测定滤膜采样/氟离子选择电极法》等行业标准中，规定了采样器的工作流量分别为 16.7 L/min（24h 均值采集流量）和 50 L/min（1h 均值采集流量），按照计量相关要求需要进行流量稳定性实验。为确定稳定性实验的总时间和时间间隔，本项目经过大量实验验证，结果显示 50 L/min 流量点 30min 和 60min 的稳定性实验，其结果都在 5%以内，见表 13；16.7 L/min 的流量点 30 min、60 min、4 h 的稳定性实验，其结果也都在 5%以内，见表 14。为了最大程度的减小校准成本，经过综合考察后，本规范规定流量稳定性是每隔 20 min 读取一次数据，共 4 次，取 4 个值中的最大值和最小值，计算流量稳定性。

表 13 50 L/min 的流量点稳定性测试结果汇总表

厂家名称	产品型号	稳定性 (%)		规范要求	合格率
		30 min	60 min		
青岛众瑞	ZR-3920G	0.40	0.48	±5%	100%
青岛崂应	崂应 2037	0.99	1.69		
	崂应 2034	1.40	2.10		
青岛金仕达	KB-100	0.10	0.17		
青岛明华	MH1200-F	2.04	2.05		
武汉天虹	TH-150K	2.57	2.61		
深圳国技	ADS-2062G	1.58	1.81		

表 14 16.7 L/min 的流量点稳定性测试结果汇总表

厂家名称	产品型号	稳定性 (%)			规范要求	合格率
		30 min	60 min	4 h		
青岛众瑞	ZR-3920G	0.30	0.30	0.30	±5%	100%
青岛崂应	崂应 2037	1.51	1.51	2.10		
	崂应 2034	3.21	3.78	3.97		
青岛金仕达	KB-100	0.71	1.29	2.23		
青岛明华	MH1200-F	0.81	1.26	2.11		
武汉天虹	TH-150K	2.80	3.48	3.48		
深圳国技	ADS-2062G	2.29	4.63	4.96		

2.6 负载能力的说明

HJ 955—2018 中明确规定了环境空气氟化物采样器的负载能力，即流量为 50 L/min 时，采样泵可以克服 20 kPa 的压力负载。参照表 15 中环境空气氟化物采样器负载能力测试结果，发现大部分厂家的采样器在流量为 50 L/min 时，采样泵都可以克服 20 kPa 及以上的压力负载。经实验研究，在流量为 16.7 L/min 时，仅有极少厂家的采样器可以克服 20 kPa 的压力负载，故本规范未对流量为 16.7 L/min 时的负载能力提出相应要求。

表 15 负载能力验证（50 L/min）结果汇总表

厂家名称	产品型号	负载能力 (%)	规范要求	合格率
青岛众瑞	ZR-3920G	1.51	±2%	90.9%
	ZR-3920G	1.66		
青岛崂应	崂应 2037	0.81		
	崂应 2034	-0.77		
青岛金仕达	KB-100	1.69		
	KB-100	1.81		
青岛明华	MH1200-F	1.90		
	MH1200-F	1.98		
武汉天虹	TH-150K	-1.95		
	TH-150K	-0.83		
深圳国技	ADS-2062G	超过 2%		

2.7 对计时误差的说明

本规范中计时误差的校准参考了 JJJ 943—2011 《总悬浮颗粒物采样器》的计时误差的内容。

3.对气密性的说明

为验证采样器管路中气体泄漏对流量的影响规律，本校准规范按照图 4 进行了实验验证。实验过程为，将流量标准装置、采样器专用的采样头、直管段、气密性实验段（其为直管段，且中间位置处带有一定直径的泄露孔）、采样器进气口相连，其中采样头内应安装符合相关标准要求的洁净滤膜。设置采样流量为 50 L/min 后开启采样器，待采样器运行稳定后，读取流量标准装置的工况测量值，其结果见表 16。当气密性实验段中泄露孔的直径大于 1 mm 时，流量示值误差都会超过 $\pm 2\%$ ；当气密性实验段中泄露孔的直径为 0.5 mm 时，流量示值误差都小于 $\pm 1\%$ ；当气密性实验段中泄露孔的直径为 0 mm 时，流量示值误差也都小于 $\pm 1\%$ 。且规范中对流量示值误差的要求为不超过 $\pm 2\%$ ，因此只要流量示值误差满足计量性能要求，有轻微的漏气是允许的，不会影响采样的结果。如果发现流量示值误差校准时其结果超过 $\pm 2\%$ ，分析其原因可能是漏气比较严重，这时需检查管路是否存在严重的漏气。故本规范不再设置单独的气密性验证项目。

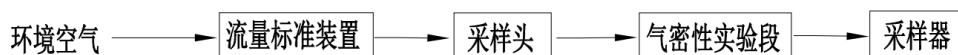


图 4 气密性实验验证连接图

表 16 气密性验证结果汇总表

厂家名称	产品型号	泄露孔直径					
		6 mm	4 mm	2 mm	1 mm	0.5mm	0 mm
		流量 (L/min)					
青岛众瑞	ZR-3920G	28.46	33.37	44.72	48.94	50.43	50.77
青岛崂应	崂应 2037	24.07	30.48	44.97	47.47	49.28	49.49
	崂应 2034	26.63	30.95	44.53	48.42	50.14	50.52
青岛金仕达	KB-100	24.12	29.45	45.53	48.88	50.08	50.36
青岛明华	MH1200-F	32.29	36.89	45.76	48.98	50.51	50.84
武汉天虹	TH-150K	26.11	30.65	45.16	48.68	50.13	50.56
深圳国技	ADS-2062G	27.63	31.45	43.78	46.89	50.01	50.18

4.对校准项目的说明

本校准规范根据 HJ 955—2018、HJ 194—2017 及表 17 的调研情况设置了校准项目共计 9 项，其中流量示值误差、流量重复性、流量稳定性、环境温度示值误差、环境大气压示值误差、计时误差与 HJ 194—2017 环境空气质量手工监测技术规范中规定的参比状态下采样体积的换算密切相关，负载能力和采样器克服负载阻力有关，此外不同厂家的采样器内部流量计算公式略有差别，但是全都与流量计前压力示值有关，部分与流量计前温度示值误差有关，为了进一步保障仪器准确度，增加了流量计前压力示值项目的校准，而流量计前温度示值误差根据采样器具体情况进行选择。

表 17 校准项目调研情况表

厂家名称	产品型号	流量	环境温度	流量计前温度	流量计前压力	环境大气压	计时
青岛众瑞	ZR-3920G	√	√	×	√	√	√
	ZR-3922	√	√	采样界面没有， 维护界面有	√	√	√
青岛崂应	崂应 2037	√	√	采样界面有，维 护界面没有	√	√	√
	崂应 2030	√	√	采样界面有，维 护界面没有	√	√	√

	崂应 2034	√	×	√	√	√	√
青岛金仕达	KB-100	√	√	√	√	√	√
青岛明华	MH1200-F	√	√	√	√	√	√
武汉天虹	TH-150K	√	√	采样界面有，维护界面没有	√	√	√
深圳国技	ADS-2062G	√	√	采样界面有，维护界面没有	√	√	√

七、总结

在本规范的制定过程中，编制小组以技术资料及相关标准、试验数据为技术依据，本着科学合理、易于操作和普遍适用的原则，并结合不同行业领域专家的意见和建议，严格依据 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》编写，制定了《环境空气氟化物采样器校准规范》。经过试验证明，本规范校准项目和校准方法适用于环境空气氟化物采样器的校准，操作性强，建议的技术指标符合环境空气氟化物采样器技术要求和用户需求。