

天津市地方计量技术规范

JJF (津) 3037-2025

挥发性有机化合物光离子化在线监测仪 校准规范

Calibration Specification for Online Photoionization Monitor for Volatile
Organic Compounds

2025-09-29发布

2025-11-01实施

天津市市场监督管理委员会 发布

挥发性有机化合物光离子化 在线检测仪校准规范

Calibration Specification for Online Photoionization

Monitor for Volatile Organic Compounds

JJF(津) 3037-2025

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：天津市蓝宇科工贸有限公司

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

程 鹏（天津市计量监督检测科学研究院）

冯 端（北京市计量检测科学研究院）

张国城（北京市计量检测科学研究院）

王 龙（河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

付 迪（天津市计量监督检测科学研究院）

邹建顺（天津市蓝宇科工贸有限公司）

姚 尧（天津市计量监督检测科学研究院）

目 录

引 言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(2)
4.2 测量标准及其他设备	(2)
5 校准项目和校准方法	(2)
5.1 监测仪的调整	(2)
5.2 示值误差	(3)
5.3 重复性	(3)
5.4 响应时间	(4)
5.5 稳定性	(4)
5.6 湿度干扰误差	(5)
6 校准结果表达	(5)
7 复校时间间隔	(6)
附录 A 示值误差校准结果的不确定度评定示例	(7)
附录 B 校准记录格式(推荐)	(10)
附录 C 校准证书内页格式(推荐)	(12)

引 言

JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定的基础性系列文件。

本规范参考了 JJF 1172—2007《挥发性有机化合物光离子化检测仪校准规范》和 T/ACEF 096—2023《便携式挥发性有机物光离子化检测仪（PID）技术要求及监测规范》的相关内容。

本规范作为京津冀共建规范，为首次发布。

挥发性有机化合物光离子化在线监测仪校准规范

1 范围

本规范适用于环境监测用挥发性有机化合物光离子化在线监测仪的校准。

2 概述

挥发性有机化合物光离子化在线监测仪（以下简称“监测仪”）是基于光离子化原理对挥发性有机化合物（Volatile Organic Compounds，简称“VOCs”）实现快速监测的仪器。其工作原理为：使用紫外光源作为激发源，当 VOCs 被紫外光源发出的特定波长紫外光照射，获得所需电离能，导致 VOCs 中的电子被激发电离，形成正离子和自由电子。生成的正离子和自由电子在极板电磁场的作用下以电流的形式流动，通过电流大小表征为 VOCs 的浓度。监测仪一般由采样及预处理单元、分析单元、数据处理和显示单元等组成，结构示意图见图 1。



图 1 结构示意图

3 计量特性

监测仪各项计量特性见表 1。

表 1 计量特性

计量特性		技术要求
示值误差		$\pm 5.0\%FS$
重复性		$\leq 2\%$
响应时间		$\leq 30s$
稳定性	24h 零点漂移	$\pm 2.5\%FS$
	24h 量程漂移	$\pm 2.5\%FS$
湿度干扰误差		$\pm 5.0\%FS$

注：以上所有指标不作为符合性判定依据，仅供参考。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：（-10~50）℃。

4.1.2 相对湿度：≤95%。

4.1.3 供电电源：电压（220±22）V 或（380±38）V，频率（50±1）Hz。

4.1.4 其它：周围无明显影响校准系统正常工作的机械振动、电磁干扰。特殊环境条件下，仪器设备的配置应满足当地环境条件的使用要求。

4.2 测量标准及其他设备

4.2.1 气体标准物质

监测仪一般用氮中异丁烯气体有证标准物质（以下称“气体标准物质”）进行校准；如果监测仪用于测定某一特定的挥发性有机化合物，则需用与被测气体相同的气体标准物质进行校准。

氮中异丁烯气体标准物质或特定的挥发性有机化合物气体标准物质的相对扩展不确定度均应不大于 2.0%（ $k=2$ ）。

4.2.2 零点气体

采用纯度不小于 99.999%的氮气或合成空气（其中组成合成空气的氮气与氧气纯度均应不小于 99.999%）。

4.2.3 电子秒表

分辨力≤0.1s，1 小时最大允许误差不超过±0.10s。

4.2.4 气体稀释装置

用于稀释高浓度气体标准物质的装置，最大稀释误差不超过±1.5%，稀释后气体含量的相对扩展不确定度应满足 4.2.1 的要求。气体稀释装置应具有湿度控制功能，稀释后的气体标准物质相对湿度能够控制在 50% RH~70% RH（25℃）范围内；

4.2.5 温湿度传感器

用于测定加湿稀释后标准气体的温度和相对湿度，温度测量最大允许误差±0.2℃；相对湿度测量最大允许误差：±4% RH。

5 校准项目和校准方法

5.1 监测仪的调整

5.1.1 监测仪的显示应清晰完整。监测仪各部件应能正常工作，各紧固件应无松动。监测仪不应有影响其正常工作的外观损伤。

5.1.2 按照监测仪使用说明书的要求对监测仪进行调整, 使监测仪进入正常工作状态。

5.2 示值误差

监测仪量程, 可以根据监测仪的量程确定, 也可以根据当地挥发性有机物浓度水平确定。

在监测仪正常工作状态下, 依次向采样口通入浓度约为满量程 20%, 50%和 80%的气体标准物质, 待稳定后记录监测仪显示值, 每种浓度连续重复测量 3 次, 按公式 (1) 计算监测仪各浓度点的示值误差。

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

ΔC —— 示值误差, %FS;

$\bar{C}$ —— 监测仪示值的算术平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

C_s —— 通入监测仪气体标准物质的浓度值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

R —— 监测仪的满量程, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

5.3 重复性

在监测仪正常工作状态下, 在 5.2 的条件下, 通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质, 待稳定后记录监测仪显示值 C_i 。撤去气体标准物质, 然后通入零点气体使监测仪示值回零, 再通入上述浓度的气体标准物质, 重复测量 6 次。重复性以相对标准偏差来表示。按公式 (2) 计算重复性。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

S_r —— 相对标准偏差, %;

$\bar{C}$ —— 监测仪示值的算术平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

C_i —— 监测仪示值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

n —— 测量次数, $n = 6$ 。

5.4 响应时间

在监测仪正常工作状态下,从采样口通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质,记录监测仪稳定初值,然后通入零点气体,让监测仪回到零点。再通入上述气体标准物质,同时启动秒表,待示值升至上述稳定初值的 90%时,停止计时,记录秒表显示的时间。按上述操作方法重复测量 3 次,3 次测量结果的算术平均值为监测仪的响应时间。

5.5 稳定性

5.5.1 零点漂移

在监测仪正常工作状态下,从采样口通入零点气体,待稳定后,连续读取并记录被校监测仪 3 次的示值,计算 3 次示值的平均值。停止通气,被校监测仪连续运行 24h (期间不允许任何维护和校准)后,再次通入零点气体,连续读取并记录被校监测仪 3 次的示值,计算平均值。按公示 (3) 计算 24h 零点漂移值。

$$\Delta Z_i = \frac{\bar{C}_{Zi} - \bar{C}_{Z0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

ΔZ_i ——24h 零点漂移, %FS;

$\bar{C}_{Z0}$ ——24h 前 3 次测量的平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

$\bar{C}_{Zi}$ ——24h 后 3 次测量的平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

R ——监测仪的满量程, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

5.5.2 量程漂移

在监测仪正常工作状态下,从采样口通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质,待稳定后,连续读取和记录 3 次的浓度值,计算 3 次示值的平均值。停止通气,被校监测仪连续运行 24h (期间不允许任何维护和校准)后,再次通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质,待稳定后,连续读取和记录 3 次的浓度值,计算 3 次示值的平均值,按公示 (4) 计算 24h 量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{\bar{C}_{Si} - \bar{C}_{S0}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

ΔS_i ——24h 量程漂移, %FS;

$\bar{C}_{S0}$ ——24h 前 3 次测量的平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

$\bar{C}_{Si}$ ——24h 后 3 次测量的平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

R ——监测仪的满量程, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

5.6 湿度干扰误差

在监测仪正常工作状态下, 从采样口通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质。记录监测仪稳定后的示值 C_s , 停止通气, 让监测仪回到零点。再通入上述气体标准物质和水蒸气的混合气体 (气体标准物质: 浓度约为满量程的 50%, H_2O : 60%RH), 记录监测仪稳定后的示值 C_h , 停止通气; 重复上述步骤 3 次, 按公示 (5) 计算湿度干扰误差。

$$\Delta H = \frac{\bar{C}_H - \bar{C}_S}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

ΔH ——湿度干扰误差, %FS;

$\bar{C}_H$ ——通入气体标准物质和水蒸气混合气体后监测仪 3 次示值的平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

$\bar{C}_S$ ——通入气体标准物质后监测仪 3 次示值的平均值, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$;

R ——监测仪的满量程, mg/m^3 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

- a) 标题: “校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点 (如果与实验室的地址不同);
- d) 证书或报告的唯一性标识 (如编号), 每页及总页数的标识;
- e) 客户的名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 进行校准的日期, 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应说明被校对象的接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应对被校样品的抽样程序进行说明;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及代号;
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;

- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范偏离的说明;
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书或报告的声明。

7 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过 12 个月。送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果监测仪经维修、更换重要部件或对监测仪性能有怀疑时, 应重新校准。

附录 A

示值误差校准结果的不确定度评定示例

A.1 概述

挥发性有机化合物光离子化在线监测仪（以下简称“监测仪”）的示值误差校准是通过通入气体标准物质与被校监测仪的显示值的比较来确定被校监测仪的示值误差。以下为一台量程为（0~200）mg/m³的监测仪示值误差校准结果的不确定度评定。

A.1.1 环境条件：符合本规范规定的环境条件。

A.1.2 测量标准：氮中异丁烯气体标准物质或特定的挥发性有机化合物气体标准物质：相对扩展不确定度均应不大于 2.0%（ $k=2$ ）。；气体稀释装置：最大稀释误差不超过±1.5%；零点气体：纯度不小于 99.999%的氮气或合成空气（其中组成合成空气的氮气与氧气纯度均应不小于 99.999%）。

A.1.3 被校仪器：挥发性有机化合物光离子化在线监测仪。

A.2 测量模型

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{R} \times 100\% \quad (\text{A.1})$$

式中：

ΔC —— 示值误差，%FS；

$\bar{C}$ —— 监测仪示值的算术平均值，mg/m³ 或 μmol/mol；

C_s —— 通入监测仪气体标准物质的浓度值，mg/m³ 或 μmol/mol；

R —— 监测仪的满量程，mg/m³ 或 μmol/mol。

根据测量模型得到

$$u_c = \sqrt{c(\bar{C})^2 u(\bar{C})^2 + c(C_s)^2 u(C_s)^2} \quad (\text{A.2})$$

其中，灵敏系数如下：

$$c(\bar{C}) = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{C}} = \frac{1}{R} \quad c(C_s) = \frac{\partial \Delta x}{\partial C_s} = -\frac{1}{R} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{得到 } u_c = \sqrt{c(\bar{C})^2 u(\bar{C})^2 + c(C_s)^2 u(C_s)^2} = \frac{1}{R} \sqrt{u(\bar{C})^2 + u(C_s)^2} \quad (\text{A.4})$$

A.3 测量不确定度来源

A.3.1 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ A.3.2 气体标准物质引入的标准不确定度 $u(c_s)$

A.4 标准不确定度分量

A.4.1 监测仪测量重复性引入的不确定度分量 $u(\bar{c})$

选用浓度值为 200.25 mg/m³ 的异丁烯气体标准物质，用稀释装置分别稀释成浓度为 40.05 mg/m³、100.12 mg/m³、160.15 mg/m³ 的气体标准物质，对被校监测仪进行独立重复测量 6 次，每次测量结果均由 3 次测量数据取算术平均值得到，测量结果如表 A.1 所示。

表 A.1 监测仪测量数据

标准值 mg/m ³	测量值 (mg/m ³)						S_r mg/m ³	$u(\bar{c})$ mg/m ³
40.05	38.31	38.36	38.40	38.28	38.42	38.39	0.055	0.032
100.12	97.76	97.82	97.85	98.01	97.92	97.89	0.099	0.057
160.15	157.53	157.64	157.76	157.82	157.86	157.84	0.130	0.075

A.4.2 标准物质引入的不确定度分量 $u(c_{s1})$

校准所使用的是标准物质编号为 GBW (E) 062708 的氮中异丁烯气体标准物质，查标准物质证书，浓度值为 200 mg/m³， $U_{rel}=1\%$ ($k=2$)。

因此， $u_{rel} = U_{rel}/k = 0.5\%$ ， $u(c_{s1}) = 1.00 \text{ mg/m}^3$ 。

A.4.3 稀释装置引入的不确定度分量 $u(c_{s2})$

在校准过程中，低浓度气体由高浓度气体稀释得到，故需考虑稀释装置引入的不确定分量，查阅全自动高精度气体稀释混合装置的溯源证书，MPE: $\pm 0.5\%$ ，则不确定区间半宽为 0.5%。

按均匀分布计算： $u_{rel} = 0.5\%/\sqrt{3} \approx 0.289\%$ 。 $u(c_{s2}) = 0.58 \text{ mg/m}^3$ 。

A.5 标准不确定度一览表

不确定度来源		不确定度分量 (mg/m ³)		灵敏系数 (m ³ /mg)	灵敏系数×标准 不确定度分量
测量重复性	$u(\bar{c})$	40.05 mg/m ³	0.032	0.005	0.00016
		100.12 mg/m ³	0.057	0.005	0.00028
		160.15 mg/m ³	0.075	0.005	0.00038
标准物质	$u(c_{s1})$	1.000		-0.005	0.005
稀释装置	$u(c_{s2})$	0.578		-0.005	0.0029

A.6 合成不确定度

由于各标准不确定度分量之间不相关, 根据公式(A.2), 在 40.05 mg/m^3 、 100.12 mg/m^3 、 160.15 mg/m^3 三个浓度点得到的示值误差的合成不确定度如下:

在 40.05 mg/m^3 点, $u = 0.58\% \text{FS}$;

在 100.12 mg/m^3 点, $u = 0.58\% \text{FS}$;

在 160.15 mg/m^3 点, $u = 0.58\% \text{FS}$

A.7 扩展不确定度

取 $k=2$, 则 $U = k \times u_c$ 。

在 40.05 mg/m^3 点, $U = 1.2\% \text{FS}$;

在 100.12 mg/m^3 点, $U = 1.2\% \text{FS}$;

在 160.15 mg/m^3 点, $U = 1.2\% \text{FS}$ 。

附录 B

校准记录格式（推荐）

记录编号：		委托单位：			
仪器名称：		型号：			
制造厂：		出厂编号：			
环境温度：	相对湿度：	校准日期：			
校准依据：					
校准地点：					
校准使用的标准器：					
名称	测量范围	不确定度/准确度等级/ 最大允许误差	设备编号	检定/校准 证书编号	有效期至

一、示值误差

设定值 (mg/m ³)	测量值 (mg/m ³)			平均值 (mg/m ³)	示值误差 (%FS)	不确定度 (k=2)
	1	2	3			

二、重复性

标准值 (mg/m ³)	测量值 (mg/m ³)						重复性 %
	1	2	3	4	5	6	

三、响应时间

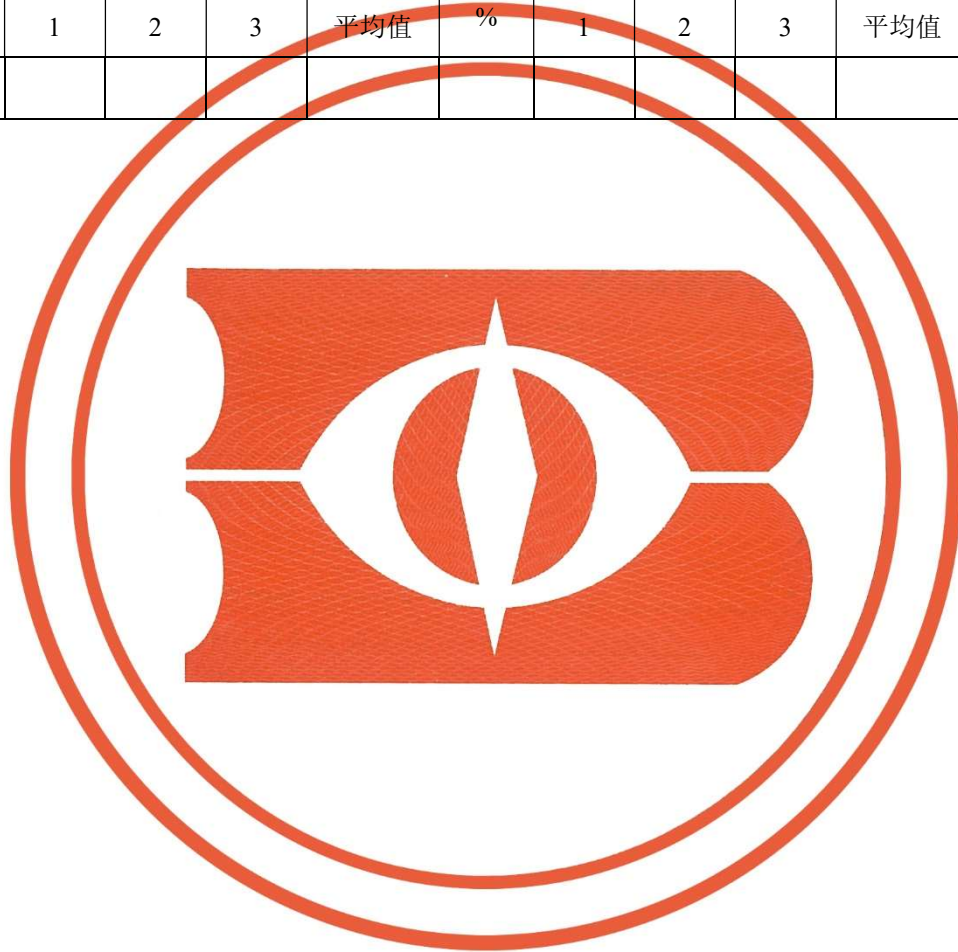
气体	响应时间 (s)			平均值 (s)
	1	2	3	

四、稳定性

气体	24h 前 3 次测量值 (mg/m ³)				24h 后 3 次测量值 (mg/m ³)				零点漂移 (%FS)
	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值	
气体	1	2	3	平均值	1	2	3	平均值	量程漂移 (%FS)

五、湿度影响

标气浓度 mg/m ³	加湿前测量值 (mg/m ³)				湿度 %	加湿后测量值 (mg/m ³)				湿度影响 %FS
	1	2	3	平均值		1	2	3	平均值	



附录 C

校准证书内页格式（推荐）

1. 示值误差：

标准值 (mg/m ³)	示值误差 (%FS)	扩展不确定 (%FS, $k=2$)

2. 重复性：

3. 响应时间：

4. 稳定性

4.1 24h 零点漂移：

4.2 24h 量程漂移：

5. 湿度影响：

