



天津市地方计量技术规范

JJF (津) 3038-2025

污染源挥发性有机物 (总烃、非甲烷总烃、苯系物) 在线监测系统校准规范

Calibration Specification for pollution source on-line Monitoring
System 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

污染源挥发性有机物（总烃、非甲
烷总烃苯系物）在线监测
系统校准规范

JJF(津) 3038-2025

Calibration Specification for pollution source on-line
Monitoring System for Volatile Organic Compounds

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）

潘一廷 （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）

刘 硕 （河北省计量监督检测研究院）

参加起草人：

郭超毅 （天津市计量监督检测科学研究院）

张 磊 （天津市蓝宇科工贸有限公司）

孙银合 （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. 术语	(1)
4. 计量特性	(1)
4.1 示值误差	(1)
4.2 重复性	(1)
4.3 稳定性	(1)
4.4 湿度干扰误差	(2)
4.5 氧气干扰误差	(2)
5. 校准条件	(2)
5.1 环境条件	(2)
5.2 测量标准及其他设备	(2)
6. 校准项目和校准方法	(3)
6.1 示值误差	(3)
6.2 重复性	(3)
6.3 稳定性	(4)
6.4 湿度干扰误差	(5)
6.5 氧气干扰误差	(5)
7. 校准结果表达	(6)
8. 复校时间间隔	(6)
附录 A	(7)
附录 B	(9)
附录 C	(10)

引 言

本规范依据 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工作的基础性系列规范。

本规范的计量特性及校准方法主要参考了 JJG 1055-2009 在线气相色谱仪、GB/T 39298-2020 再生水水质 苯系物的测定 气相色谱法、HJ 38-2017《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定气相色谱法》、HJ 583-2010《环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法》、HJ 584-2010《环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法》、HJ 1012—2018《环境空气和废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法》、HJ 1013—2018《固定污染源废气非甲烷总烃连续监测系统技术要求及检测方法》和 HJ 1261—2022《固定污染源废气 苯系物的测定-气袋进样》

本规范作为京津冀共建规范，为首次发布。

污染源挥发性有机物（总烃、非甲烷总烃、苯系物）在线监测系统

1. 范围

本规范适用于污染源挥发性有机物（总烃、非甲烷总烃、苯系物）在线监测系统的校准。

2. 概述

污染源挥发性有机物（总烃、非甲烷总烃、苯系物）在线监测系统（以下简称“仪器”）采用色谱柱对甲烷、非甲烷总烃和苯系物进行分离，用氢火焰离子化检测器对含碳化合物进行检测，从而实现各组分的定性和定量分析。仪器在环境监测、石油化工、工业涂装、包装印刷等领域有广泛应用，主要由前处理系统、气路系统、检测系统、数据采集、传输与处理系统等部分组成。

3. 术语

3.1 总烃 total hydrocarbons

在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和。

[来源：HJ 38-2017, 3.1]

3.2 非甲烷总烃 nonmethane hydrocarbons

在气相色谱仪的氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其他气态有机化合物的总和

[来源：HJ 1012-2018, 3.2]

3.3 苯系物 benzene homologues

苯及其衍生物。

[来源：GB/T 39298-2020, 3.1]

4. 计量特性

4.1 示值误差总烃和非甲烷总烃示值误差：±5%（以碳计）

苯系物示值误差：±10.0%。

4.2 重复性

≤2%。

4.3 稳定性

24h 内零点漂移和量程漂移：±3%FS。

4.4 湿度干扰误差

通入 60%RH 湿度的气体标准物质，湿度干扰误差满足 4.1 要求。

4.5 氧气干扰误差

氧对非甲烷总烃测量的影响：±5.0%。

注：以上指标不适用于符合性判别，仅供参考。

5. 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（5~40）℃。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 大气压力：（86~106）kPa。

5.1.4 供电电源：（220±22）V，（50±0.5）Hz。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 气体标准物质

选用空气中甲烷、丙烷混合国家有证气体标准物质作为总烃、非甲烷总烃校准的气体标准物质，标准物质的相对扩展不确定度应不大于 2.0%（ $k=2$ ）；

选用氮中苯、甲苯、二甲苯混合国家有证标气作为苯系物校准的气体标准物质，苯系物标准物质的相对扩展不确定度应不大于 3%（ $k=2$ ）；

空气中甲烷气体标准物质，标准物质的相对扩展不确定度应不大于 1.0%（ $k=2$ ）。

5.2.2 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%）。

5.2.3 稀释装置

用于稀释高浓度气体标准物质的装置，稀释后气体含量的相对扩展不确定度应满足 5.2.1 的要求。

5.2.4 加湿装置

气体加湿装置应具有湿度控制功能，稀释后的标准气体相对湿度能够控制在 50% RH~70% RH（25℃）范围内；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。

5.2.5 减压阀和气体管路

应使用不与标准气体反应且不易吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

6. 校准项目和校准方法

按照仪器说明书要求对仪器进行预热，仪器运行稳定后，按图 1 所示连接气路。仪器满量程为实际使用时的量程。校准时气体标准物质的流量和浓度点参照仪器说明书。通入零点气体，待读数稳定后，检查仪器零点；再按照相同条件通入高浓度气体标准物质进行量程校准，待读数稳定后，调整仪器的示值与气体标准物质浓度值一致。

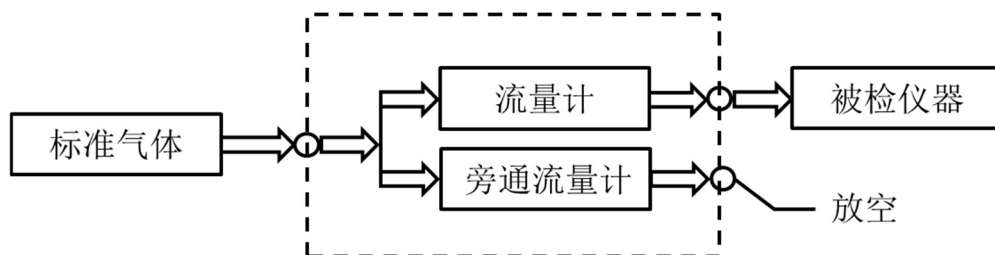


图 1 仪器校准示意图

6.1 示值误差

仪器通电预热稳定后，从采样口依次通入浓度约为仪器量程 20%、50%、80%的气体标准物质，待示值稳定后，读取示值，每种浓度重复测量 3 次，取算术平均值作为仪器示值。按式（1）计算各浓度点的示值误差。

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

式中：

ΔC —— 示值误差，%；

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

C_s —— 通入气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

6.2 重复性

校准零点后，从采样口通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质，记录仪器稳定示值 C_i 。撤去气体标准物质，然后通入零点气体使仪器示值回零，再通入上述浓度的气体标准物质，重复测量 6 次。重复性以单次测量的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, %;

$\bar{C}$ — 6 次仪器示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

C_i — 仪器示值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

n — 测量次数, $n=6$ 。

6.3 稳定性

系统稳定运行后, 通入零点气体, 待示值稳定后, 连续读取并记录被校仪器 3 次的示值, 计算 3 次示值的平均值记录为 Z_0 ; 然后将浓度约为满量程 80% 的气体标准物质通入系统采样口, 待示值稳定后, 连续读取并记录被校监测仪 3 次的示值, 计算 3 次示值的平均值记录示值 S_0 。撤去气体标准物质, 系统连续运行 24h (期间不允许任何维护和校准) 后, 再次通入零点气体和浓度约为满量程 80% 的气体标准物质, 连续读取并记录被校监测仪 3 次的示值, 计算平均值并记录仪器的显示值 Z_i 和 S_i ($i=1, 2, 3, 4$)。按式 (3) 计算零点漂移:

$$\Delta Z_i = \frac{\bar{Z}_i - \bar{Z}_0}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

ΔZ_i — 24h 零点漂移, %FS;

$\bar{Z}_0$ — 24h 前 3 次测量的平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

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

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

按式 (4) 计算量程漂移:

$$\Delta S_i = \frac{\bar{S}_i - \bar{S}_0}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

ΔS_i — 24h 量程漂移, %FS;

$\bar{S}_0$ — 24h 前 3 次测量的平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

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

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

6.4 湿度干扰误差

系统稳定运行后, 从采样口通入浓度约为 80%量程的(总烃和非甲烷总烃以碳计)干燥标准气体, 待测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值; 然后通入 60%RH (温度为 25 °C 条件下) 的同等浓度标准气体, 测量示值稳定后分别记录连续 3 次测量示值。

按公式 (5) 计算湿度干扰误差, 取绝对值最大的 Δ 作为仪器的湿度干扰误差。

$$\Delta = \frac{\bar{c}_i - \bar{c}_s}{\bar{c}_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中:

Δ ——湿度干扰误差, %;

$\bar{c}_i$ ——60%RH 的标准气体条件下, 待测仪器的 3 次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

$\bar{c}_s$ ——干燥气体条件下, 待测仪器的 3 次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

6.5 氧气干扰误差

系统稳定运行后, 对仪器依次通入如下标气:

- 1) 高纯氮气+浓度约为量程 80%的甲烷气体标准物质 (读数作为量程点值 a_0);
- 2) 90%氮气+约 10%氧气+浓度约为量程 80%的甲烷气体标准物质 (读数作为量程点值 a_1);
- 3) 80%氮气+约 20%氧气+浓度约为量程 80%的甲烷气体标准物质 (读数作为量程点值 a_2)。

首先记录仪器示值 a_0 , 再依次通入规定浓度的 2)、3) 标气, 待读数稳定后分别记录示值 a_1 、 a_2 。检测系统存在甲烷、总烃、非甲烷总烃等多个示值的, 以总烃示值为准。重复测量 3 次, 计算平均值 $\bar{a}_i$ 。

按公式 (6) 计算氧气干扰误差, 取绝对值最大的 IR_i 作为仪器的氧气干扰误差。

$$IR_i = \frac{\bar{a}_i - \bar{a}_0}{\bar{a}_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

IR_i ——氧气干扰误差, %;

$\bar{a}_i$ —第*i*种标气 3 次测量的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 ;

$\bar{a}_0$ —高纯氮气为底的甲烷气体标准物质 3 次测量的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mg/m^3 。

7. 校准结果表达

经校准后的仪器应核发校准证书,校准证书应符合 JJF 1071-2010 中 5.12 的要求,并给出各校准项目名称和测量结果以及扩展不确定度。

8. 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定,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,建议不超过 1 年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后,应对仪器重新校准。

附录 A

校准原始记录(参考)格式

送检单位_____校准地点_____

仪器名称_____仪器型号_____

制造厂商_____仪器编号_____

校准依据: _____

1. 环境条件:

温度_____℃ 湿度_____ %RH 大气压_____ kPa 其他_____

2. 校准使用的主要计量器具

名称	编号	测量范围	准确度等级/最大允许误差/测量不确定度	证书编号/溯源单位	有效期至

3. 示值误差

气体标准物质名称、浓度	仪器示值				示值误差 ΔC
	1	2	3	平均值	

4. 重复性

气体标准物质名称、浓度	仪器示值						相对标准偏差 %
	1	2	3	4	5	6	

5. 湿度干扰误差

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	

6. 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)

7. 氧气干扰误差

进样氧气含量	测得值				氧干扰
	1	2	3	平均值	
0%					/
10%					
20%					

本次示值误差测量结果的扩展不确定度为：_____。

校准员_____核验员_____

校准日期：_____年_____月_____日

附录 B

校准证书（内页）格式（参考）

校准项目	校准结果
示值误差	
重复性	
稳定性	
湿度干扰误差	
氧气干扰误差	

附录 C

示值误差校准结果的不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

C.1.2 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.3 测量标准：空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质，相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$ ($k=2$)。

C.1.4 被校分析仪：污染源挥发性有机物在线仪器规范。

C.2 测量模型

示值误差测量模型：

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

式中：

ΔC —— 相对示值误差；

$\bar{C}$ —— 仪器示值的算术平均值；

C_s —— 通入仪器气体标准物质的浓度值。

根据测量模型得到：

$$u(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} \quad (\text{C.2})$$

则：

$$u^2(\Delta C) = \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}}\right)^2 u^2(\bar{C}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s}\right)^2 u^2(C_s) \quad (\text{C.3})$$

灵敏系数：

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1/C_s, \quad \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -\bar{C}/C_s^2$$

得到：

$$u(\Delta C) = \sqrt{\frac{u^2(\bar{C})}{C_s^2} + \frac{\bar{C}^2}{C_s^2} \cdot \frac{u^2(C_s)}{C_s^2}} = \sqrt{\frac{\bar{C}^2}{C_s^2} \cdot \frac{u^2(\bar{C})}{\bar{C}^2} + \frac{\bar{C}^2}{C_s^2} \cdot \frac{u^2(C_s)}{C_s^2}} \quad (\text{C.4})$$

又因为 $u_{\text{rel}}(\bar{C})=u(\bar{C})/\bar{C}$, $u_{\text{rel}}(C_s)=u^2(C_s)/C_s$, 得到

$$u(\Delta C) = \frac{\bar{C}}{C_s} \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{C}) + u_{\text{rel}}^2(C_s)} \quad (\text{C.5})$$

其中, $u_{\text{rel}}(C_s)$ 为气体标准物质引入的不确定度, 由标物证书提供。 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 为仪器测量引入的不确定度, 主要来源仪器测量示值的重复性引入的不确定度。

C.3 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有:

——气体标准物质的定值不确定度;

——测量重复性引入的不确定度, 包括: 环境条件、人员操作和被校仪器的变动性等各种随机因素。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 气体标准物质的定值不确定度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ 的评定

采用的空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质, 相对扩展不确定度为 2%, 包含因子 $k=2$ 。则气体标准物质的定值不确定度引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(C_s)$ 为:

$$u_{\text{rel}}(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{2\%}{2} = 1\% \quad (\text{C.6})$$

C.4.2 测量重复性引入的相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 的评定

仪器依次通入浓度为 200 mg/m³、500 mg/m³、800 mg/m³ 的空气中甲烷、丙烷混合气体标准物质, 重复测量 6 次。具体测量结果见表 C.1。

表 C.1 各校准点测量结果

气体标准物质浓度值 mg/m ³	分析仪示值(mg/m ³)					
	1	2	3	4	5	6
200	199	199	201	199	199	202
500	497	495	503	497	496	497
800	799	796	806	794	795	799

各校准点分别按式 (C.7) 计算相对标准偏差 S_r , 各校准点相应的相对标准不确定

度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 按式 (C.8) 计算。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{6-1}} \times 100\% \quad (\text{C.7})$$

$$u_{\text{rel}}(\bar{C}) = \frac{S_r}{\sqrt{n}} = \frac{S_r}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.8})$$

注：本规范规定，每个校准点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值作为分析仪示值，故 $n=3$ 。

各校准点的相对标准偏差 S_r 与相对标准不确定度 $u_{\text{rel}}(\bar{C})$ 的计算结果见表 C.2。

表 C.2 各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的计算结果

标准值 mg/m^3	平均值 mg/m^3	S_r %	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$ %
200	201	0.6%	0.4
500	498	0.6%	0.4
800	798	0.5%	0.3

C.5 合成标准不确定度的评定

C.5.1 标准不确定度分量一览表

各标准不确定度分量一览表见表 C.3。

表 C.3 标准不确定度一览表

不确定度来源	气体标准物质浓度值 mg/m^3	标准不确定度分量符号	标准不确定度值
气体标准物质定值引入的标准不确定度	200	$u_{\text{rel}}(C_s)$	1.0%
	500		1.0%
	800		1.0%
测量重复性引入的标准不确定度	200	$u_{\text{rel}}(\bar{C})$	0.4%
	500		0.4%
	800		0.3%

C.5.2 合成标准不确定度计算

根据公式 (C.5)，在各校准点的合成标准不确定度 $u(\Delta C)$ 按式 (C.5) 计算结果如下表：

C.4 污染源挥发性有机物在线监测系统的示值误差合成不确定度

校准点 C_s (mg/m ³)	测量值 $\bar{C}$ (mg/m ³)	$u_r(\bar{C})$ (%)	$u_r(C_s)$ (%)	$u(\Delta C)$ (%)
200	200	0.4	1.0	1.08
500	498	0.4	1.0	1.08
800	798	0.3	1.0	1.05

6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则各校准点相对误差扩展不确定度按式 (C.9) 计算：

$$U(\Delta C) = k \times u(\Delta C) \quad (k=2) \quad (\text{C.9})$$

校准点 200 mg/m³： $U(\Delta C) = 2 \times u(\Delta C) = 2.2\%$ ；

校准点 500 mg/m³： $U(\Delta C) = 2 \times u(\Delta C) = 2.2\%$ ；

校准点 800mg/m³： $U(\Delta C) = 2 \times u(\Delta C) = 2.1\%$ 。

