



北京市地方计量技术规范

JJF (京) XXXX-XXXX

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 Detector for Volatile
Organic Compounds
(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市市场监督管理局 发布

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

Detector for Volatile Organic Compounds

JJF(京) XX-XXXX

归口单位：北京市市场监督管理局

主要起草单位：北京市计量检测科学研究院

参加起草单位：河北省计量监督检测研究院

天津市计量监督检测科学研究院

本规范委托 XXXXXXXX 负责解释

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)
5 校准项目和校准方法	(2)
6 校准结果表达	(4)
7 复校时间间隔	(5)
附录 A 示值误差校准结果的不确定度评定示例	(6)
附录 B 校准记录格式(推荐)	(8)
附录 C 校准证书内页格式(推荐)	(2)

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》的规定而制定。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

本规范适用于测量范围为(0~200) mg/m³的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。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。

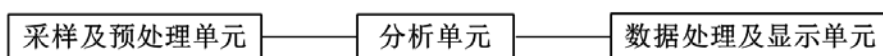


图1 结构示意图

3 计量特性

仪器各项计量特性指标见表1。

表1 挥发性有机化合物光离子化在线监测仪计量特性及技术指标

计量特性	技术指标
示值误差	±5.0%FS
重复性	≤3%
响应时间	≤30s
24h 零点漂移	±2.5%FS
24h 量程漂移	±2.5%FS
湿度影响	±5.0%FS

注:以上计量特性技术指标仅供参考,不作为判定依据。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：(-10~50) °C。

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 校准用设备和标准物质

4.2.1 监测仪一般用空气中异丁烯气体标准物质（以下称“标准气体”）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。

空气中异丁烯标准气体或特定的挥发性有机化合物标准气体的相对扩展不确定度均应不大于 3.0% ((k=2))。

4.2.2 零点气体：洁净空气或纯度不小于 99.99% 的氮气。

4.2.3 秒表：测量范围不低于(0~100) s，分辨力≤0.1s。

4.2.4 稀释装置：较低浓度的标准气体可以使用高浓度的标准气体稀释得到，稀释后气体的相对扩展不确定度均仍应不大于 3.0% ((k=2))。

4.2.5 加湿装置：湿度输出范围：(2~25) %；MPE：±10%（相对误差）。

注：试验操作务必在通风条件下进行。

5 校准项目和校准方法

5.1 示值误差

依次通入浓度约为满量程 20%，50% 和 80% 的标准气体，记录标准气体通入监测仪后的稳定显示值，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} —— 监测仪仪器示值的算术平均值，mg/m³或μmol/mol；

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

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

5.2 重复性

校准零点后, 通入浓度约为满量程 80% 的标准气体, 记录监测仪稳定示值 C_i 。撤去标准气体, 然后通入零点气体使仪器示值回零, 再通入上述浓度的标准气体, 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。

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

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, $n = 6$ 。

5.3 响应时间

校准零点后, 通入浓度约为满量程 80% 的标准气体, 记录仪器稳定初值, 然后通入零点气体, 让监测仪回到零点。再通入上述标准气体, 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仪器的响应时间。

5.4 24h 零点漂移

在仪器正常工作状态下, 通入零点气体, 计算被校监测仪连续 3 次测得浓度的平均值, 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, 重复上述操作, 并计算 24h 后被校监测仪 3 次测量浓度的平均值, 按公式 (3) 计算 24h 零点漂移值。

$$\Delta Z_i = \frac{\bar{C}_{Z_i} - \bar{C}_{Z_0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

ΔZ_i ——24h 零点漂移, %FS;

\bar{C}_{Z_0} ——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 24h 量程漂移

在仪器正常工作状态下, 通入浓度约为满量程 80% 的标准气体, 计算被校监测仪连续 3 次测得浓度的平均值, 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, 重复上述操作, 并计算 24h 后被校监测仪 3 次测量浓度的平均值, 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 湿度影响

校准零点后, 从采样口通入浓度约为满量程 50% 的标准气体。记录仪器稳定后的示值 C_s , 停止通气, 让仪器回到零点。再通入上述标准气体和水蒸气的混合气体 (标准气体: 浓度约为满量程的 50%, H_2O : 60%RH), 记录仪器稳定后的示值 C_h , 停止通气; 重复上述步骤 3 次, 按公示 (5) 计算湿度影响误差

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

式中:

ΔH ——湿度影响, %FS;

\bar{C}_H ——通入标准气体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 ——通入标准气体后监测仪 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。如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，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标准气体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。以下为对一台量程为（0~200） mg/m^3 的监测仪示值误差校准结果的不确定度评定。

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} —— 监测仪仪器示值的算术平均值， 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 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

A.3 灵敏系数

$$c(\bar{C}) = \frac{\partial \Delta x}{\partial \bar{C}} = \frac{1}{R}$$

$$c(C_s) = \frac{\partial \Delta x}{\partial C_s} = -\frac{1}{R}$$

A.4 不确定度来源

A.4.1 测量重复性引入的标准不确定度 $c(\bar{C})$ A.4.2 标准气体引入的标准不确定度 $c(C_s)$

A.5 标准不确定度分量

A.5.1 监测仪测量重复性引入的不确定度分量

选用浓度值为 $200.25 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的异丁烯标准气体，用稀释装置分别稀释成浓度为 $40.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $100.12 \text{ mg}/\text{m}^3$ 、 $160.15 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的标准气体，对被校仪器进行独立重复测量 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.5.2 标准物质引入的不确定度分量

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 200mg/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.5.3 稀释装置引入的不确定度分量

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.6 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.7 标准不确定度一览表

由于各标准不确定度分量之间不相关, 故合成标准不确定度的完整表达式为:

$$u_c^2 = c(\bar{c})^2 u(\bar{c})^2 + c(c_{s1})^2 u(c_{s1})^2 + c(c_{s2})^2 u(c_{s2})^2$$

$$u_c = \sqrt{c(\bar{c})^2 u(\bar{c})^2 + c(c_{s1})^2 u(c_{s1})^2 + c(c_{s2})^2 u(c_{s2})^2}$$

在 40.05 mg/m³点, $u = 0.58\%FS$; 在 100.12 mg/m³点, $u = 0.58\%FS$;

在 160.15mg/m³点, $u = 0.58\%FS$

A.8 标准不确定度一览表

取 $k=2$, 则 $U = k \times u_c$ 。在 40.05 mg/m³点, $U = 1.16\%FS$; 在 100.12 mg/m³点, $U = 1.16\%FS$; 在 160.15mg/m³点, $U = 1.16\%FS$ 。

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、24h 漂移

气体	测量值 (mg/m ³)								零点漂移 (%FS)
	24h 前 3 次				24h 后 3 次				
	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 ($k=2$)

2. 重复性：

3. 响应时间：

4. 24h 零点漂移：

5. 24h 量程漂移：

6. 湿度影响：
