



吉林省地方计量技术规范

JJF (吉) 143—2024

在线挥发性有机化合物 氢火焰离子化分析仪校准规范

Calibration Specification for On-line Volatile Organic
Compounds Analyzers of Hydrogen Flame Ion

2024-10-20发布

2025-01-01实施

吉林省市场监督管理厅 发布

在线挥发性有机化合物氢火焰 离子化分析仪校准规范

JJF (吉) 143- 2024

Calibration Specification for On-line Volatile

OrganicCompounds Analyzers of Hydrogen Flame Ion

归口单位：吉林省市场监督管理厅

主要起草单位：中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心
中科软科技股份有限公司
吉林省计量科学研究院

参加起草单位：吉林省产品质量监督检验院

本规范由中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心负责解释

本规范主要起草人：

刘 盾（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

吕易轩（中科软科技股份有限公司）

党玉军（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

贾宝珠（吉林省计量科学研究院）

王 卓（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

参加起草人：

姚 池（吉林省产品质量监督检验院）

窦磊磊（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

刘静宇（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

陈光伟（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

王道芬（中国石油天然气股份有限公司吉林石化分公司检测中心）

目 录

引言.....	(III)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 概述.....	(1)
4 计量特性.....	(2)
5 校准条件.....	(2)
5.1 环境条件.....	(2)
5.2 校准用计量器具及配套设备.....	(2)
6 校准项目和校准方法.....	(3)
6.1 校准前检查.....	(3)
6.2 分析仪的调整.....	(3)
6.3 示值误差.....	(3)
6.4 重复性.....	(4)
6.5 响应时间.....	(4)
6.6 漂移	(4)
7 校准结果表达.....	(5)
8 复校时间间隔.....	(6)

附录 A	在线挥发性有机化合物氢火焰离子化分析仪校准记录.....	(7)
附录 B	校准证书内页格式.....	(8)
附录 C	示值误差的测量结果不确定度评定示例.....	(9)

引 言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支持本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范主要参考 GB 12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》、GB/T 25923-2010《在线气体分析器技术条件》和 HJ 733-2014《泄漏和敞开液面排放的挥发性有机物检测技术导则》制定。

本规范为首次发布。

在线挥发性有机化合物氢火焰离子化分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于测量上限不大于 $50000\mu\text{mol/mol}$ 的在线挥发性有机化合物氢火焰离子化分析仪（以下简称分析仪）的校准，其它类型的分析仪可参考本规范校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本规范。

3 概述

挥发性有机化合物（以下简称VOCs）氢火焰离子化分析仪以氢气和空气燃烧生成的火焰为能源，当挥发性有机化合物进入检测器时，在高温下发生化学电离，产生的离子在高压电场的定向作用下形成离子流。离子流经放大后成为与进入火焰的有机化合物数量成正比的电信号，从而实现对挥发性有机化合物的检测。分析仪主要由采样系统、氢火焰离子化检测器和信号处理和显示部分

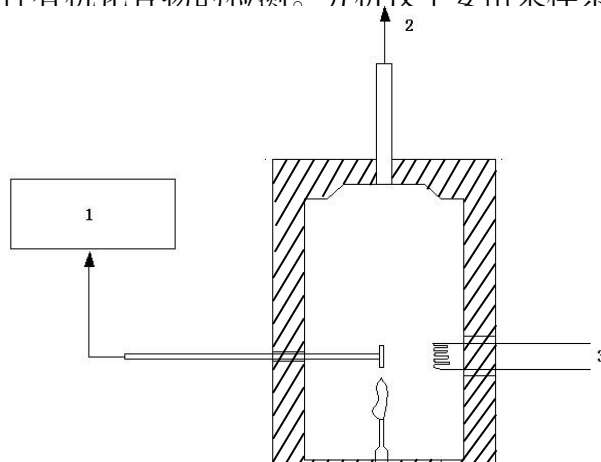


图1 典型氢火焰离子检测示意图

图1 典型的氢火焰离子化检测器示意图
1-信号处理及显示单元 2-排气口 3-点火线圈 4-进样系统 5-燃料气(氢气)

4 计量特性

4.1 示值误差

最大允许误差： $\pm 10\%$ 。

4.2 重复性

重复性不大于3%。

4.3 响应时间

不大于10s。

4.4 漂移

4.4.1 零点漂移： $\pm 1\%FS$ 。

4.4.2 量程漂移： $\pm 2\%FS$ 。

注：以上各项指标不适用于合格性判定，仅作参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度： $(5 \sim 40) ^\circ C$ 。

5.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

5.1.3 工作环境应无影响分析仪正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风并采取

安全措施。

5.2 校准用计量器具及配套设备

5.2.1 气体标准物质

空气中甲烷有证气体标准物质，相对扩展不确定度不大于 2% ($k=2$)。如果分析仪用于测定某一特定的挥发性有机化合物，可用与被测物相同的有证气体标准物质进行校准，相对扩展不确定度应满足上述要求。

当采用气体稀释装置时，稀释后的标准气体的相对扩展不确定度不大于 3% ($k=2$)。

5.2.2 零点气体

VOCs 含量小于 $10\mu\text{mol/mol}$ (以甲烷计) 的洁净空气。

5.2.3 电子秒表

最大允许误差不超过 $\pm 0.10\text{s/h}$ 。

5.2.4 流量控制器

由两个气体流量计组成，流量范围 (0~1500) mL/min，准确度级别不低于 4.0 级，如图 2 所示。

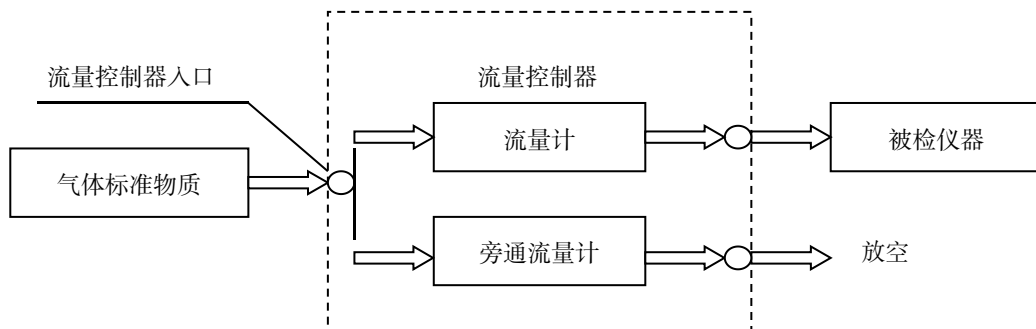


图 2 流量控制器示意图

5.2.5 减压阀及气体管路

应使用不易与校准气体发生反应或吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前检查

6.1.1 外观检查

分析仪外观完好，各按键应能正常使用，名称、型号、制造厂名称、编号、防爆标志及类型等应清晰、完整。

6.1.2 通电检查

分析仪通电后，应能正常工作，显示部分应清晰、完整，分析仪点火功能正常。

6.2 分析仪的调整

按照分析仪使用说明书的要求对分析仪进行预热，预热稳定后，按图 2 所示连接气体标准物质、流量计和被校分析仪。校准泵吸式分析仪时，必须保证旁通流量计有气体放出。若分析仪说明书中没有明确要求，则流量一般控制在 (500 ± 50) mL/min。

若分析仪说明书中有明确要求，则按分析仪说明书的要求调整分析仪的零点和示值。若分析仪说明书中没有明确要求，则用零点气体调整分析仪的零点，用满量程 80% 的气体标准物质调整分析仪的示值。

6.3 示值误差

依次通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，待示值稳定后，记录分析仪示值，每种浓度点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值作为分析仪各浓度点的示值，按式 (1) 或式 (2) 计算各浓度点的示值误差 ΔC 或 $\Delta C'$ 。

$$\Delta C = \bar{C} - C_s \quad (1)$$

$$\Delta C' = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100 \% \quad (2)$$

式中：

\bar{C} —— 3 次示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_s ——气体标准物质浓度值, $\mu\text{mol/mol}$;

ΔC ——示值误差 (绝对误差), $\mu\text{mol/mol}$;

$\Delta C'$ ——示值误差 (相对误差), %。

6.4 重复性

通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质, 待示值稳定后, 记录分析仪示值, 然后通入零点气体使分析仪示值回零, 再通入上述浓度的气体标准物质。重复测量 6 次, 按式 (3) 计算分析仪的重复性 s_r , 重复性以单个测得值的相对标准偏差表示。

$$s_r = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{6-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

C_i ——分析仪第 i 次测量的示值, $\mu\text{mol/mol}$;

\bar{C} ——6 次分析仪示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$;

s_r ——重复性, %。

6.5 响应时间

通入零点气体使分析仪示值回零, 通入浓度约为满量程 50% 的气体标准物质, 待示值稳定后, 读取分析仪示值, 撤去气体标准物质, 待分析仪回零后, 再通入上述浓度的气体标准物质, 同时启动秒表, 待分析仪显示值达到稳定示值的 90% 时停止计时, 记录秒表读数, 重复测量 3 次, 取 3 次测得值的算术平均值作为分析仪的响应时间。

6.6 漂移

分析仪的漂移包括零点漂移和量程漂移。

通入零点气体使分析仪示值回零, 读取稳定示值记为 C_{z0} , 再通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质, 读取稳定示值记为 C_{s0} 。对分析仪连续运行 4h, 每间隔 1h 通入零点气体读取分析仪稳定示值 C_{zi} , 再通入上述气体标准物质读取分析仪稳定示值 C_{si} ($i=1,2,3,4$)。

按式(4)式计算零点漂移, 取绝对值最大的 ΔZ_i 作为分析仪的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (4)$$

按式(5)式计算量程漂移, 取绝对值最大的 ΔS_i 作为分析仪的量程漂移。

$$\Delta S_i = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式(4)与式(5)中:

ΔZ_i ——第*i*次测量的分析仪零点漂移, %;

ΔS_i ——第*i*次测量的分析仪量程漂移, %;

R ——分析仪量程值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映, 校准证书或校准报告至少包括以下信息:

- a) 标题, 如“校准证书”或“校准报告”;
- 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) 送校单位的名称和地址;
- 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) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- 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，不得部分复制证书的声明。

校准记录证书或报告内页格式的具体要求见附录 A 和 B。扩展不确定度评定示例见附录 C。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由分析仪的使用频率、使用环境、分析仪本身质量等诸因素所决定，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。

建议复校时间间隔不超过1年。如果对分析仪的校准数据有怀疑或分析仪更换了主要部件及修理后可能影响分析仪准确度时，应对分析仪重新校准。

附录A

在线挥发性有机化合物氢火焰离子化分析仪校准记录

送校单位: _____ 证书编号: _____

分析仪名称: _____ 制造厂商: _____

分析仪型号: _____ 分析仪编号: _____ 测量范围: _____

校准环境温度: _____ °C 相对湿度: _____ % 校准地点: _____

校准依据: _____

校准用气体标准物质及主要设备

名称	编号	测量范围	不确定度或准确度等级 或最大允许误差	证书编号	证书有效期至

1. 校准前检查

外观、通电检查	
---------	--

2. 示值误差

(μmol/mol)

气体标准物质 浓度值	示值 1	示值 2	示值 3	平均值	相对误差 %

3. 响应时间

气体标准物质浓度值 (μmol/mol)	响应时间/s			
	1	2	3	平均值

4. 重复性

(μmol/mol)

气体标准物质 浓度值	示值 1	示值 2	示值 3	示值 4	示值 5	示值 6	\bar{C}	$s_r / \%$

5. 漂移

时间	0h	1h	2h	3h	4h	ΔZ_{\max}	ΔS_{\max}
零点/μmol/mol							
示值/μmol/mol							

示值误差校准结果的扩展不确定度: $U =$, $k=2$

校准员:

核验员:

校准日期:

附录B

校准证书内页格式

校准结果

校准项目	校准结果		
	气体标准物质浓度值 $\mu\text{mol/mol}$	分析仪示值 $\mu\text{mol/mol}$	示值误差
示值误差			
重复性			
响应时间			
报警功能和报警 动作值			
零点漂移			
量程漂移			

示值误差校准结果的扩展不确定度: $U =$ ($k=2$)

附录C

示值误差的测量结果不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.2 测量标准：空气中甲烷气体标准物质：相对扩展不确定度为 $U_r=2\%$ ， $k=2$ 。

C.1.3 被校分析仪：挥发性有机化合物氢火焰离子化检测报警仪，测量范围：(0 ~ 20000) $\mu\text{mol/mol}$ 及(0 ~ 50000) $\mu\text{mol/mol}$ 。

C.1.4 测量方法：按照分析仪使用说明书中的要求，分别通入零点气体和浓度约为满量程 80% 的气体标准物质，调整分析仪的零点和示值。再分别通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，待分析仪示值稳定后，记录分析仪示值，重复测量 3 次。3 次示值的算术平均值与气体标准物质浓度值的差值为该分析仪的示值误差。

C.2 测量模型

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

示值误差测量模型：

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \bar{C}} = 1 \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

式中：

ΔC ——示值误差， $\mu\text{mol/mol}$ ；

\bar{C} ——3 次示值的算术平均值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

C_s ——气体标准物质浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

C.3 测量不确定度来源

C.3.1 气体标准物质的定值不确定度分量。

C.3.2 环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校分析仪等各种随机因素,体现在分析仪的测量重复性引入的不确定度分量。

C.4 输入量的标准不确定度评定

C.4.1 气体标准物质的定值不确定度引入的标准不确定度 $u(C_s)$ 的评定

采用空气中甲烷气体标准物质,其定值相对扩展不确定度为 2%,包含因子 $k=2$ 。

则甲烷气体标准物质的定值不确定度引起的标准不确定度分量为:

$$u(C_s) = \frac{a}{k} = \frac{C_s \times 2\%}{2} \quad (\text{C.2})$$

对于不同量程的分析仪气体标准物质的定值不确定度见表 C.1。

表 C.1 各校准点气体标准物质的定值不确定度 ($\mu\text{mol/mol}$)

测量范围	校准点	$u(C_s)$
0 ~ 20000	3999.5	40.0
	10010	100.1
	16006	160.1
0 ~ 50000	10010	100.1
	25020	250.2
	40009	400.1

C.4.2 环境条件、人员操作、被校分析仪等各种随机因素,体现在分析仪的测量重复性引入的标准不确定度分量 $u(\bar{C})$ 的评定

由环境条件、人员操作和被校分析仪等各种随机因素引入的标准不确定度,可采用A类评定。

对于测量范围为 (0 ~ 20000) $\mu\text{mol/mol}$ 的分析仪依次通入浓度约为 4000.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、10000.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、16000.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的甲烷气体标准物质,重复测量10次。对于测量范围为 (0 ~ 50000) $\mu\text{mol/mol}$ 的分析仪依次通入浓度约为 10000.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、25000.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、

40000.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的甲烷气体标准物质，重复测量10次。具体测量数据列于表C.2。

表 C.2 各校准点测量数据 ($\mu\text{mol/mol}$)

测量范围	气体标准物质浓度值	分析仪示值									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0~20000	3999.5	3899	3878	3875	3887	3980	3893	3851	3872	3848	3831
	10010	9822	9950	9832	9910	9779	9890	9725	9989	9775	9740
	16006	15586	15139	15380	15259	15552	15211	15450	15510	15488	15392
0~50000	10010	9822	9810	9932	9910	9879	9990	9825	9889	9875	9940
	25020	25530	24260	25092	24508	25111	25907	25204	25211	25159	25328
	40009	38075	38095	38092	37102	37077	37099	37122	36116	37112	38117

各校准点分别按式(C.3)计算标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \quad (\text{C.3})$$

按本规范实际校准，每个校准点重复测量3次，取算术平均值作为分析仪示值。相应各校准点的标准不确定度可按式(C.4)计算。

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.4})$$

各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的计算结果见表C.3。

表 C.3 各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 的计算结果 ($\mu\text{mol/mol}$)

测量范围	气体标准物质浓度值	分析仪示值平均值	s	$u(\bar{C})$
0~20000	3999.5	3902.0	39.2	22.6
	10010	9841.2	90.2	52.1
	16006	15396.7	150.6	87.0
0~50000	10010	9937.2	111.3	64.3

	25020	25131.6	466.8	269.5
	40009	37400.7	668.7	386.1

C.5 合成标准不确定度

C.5.1 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总见表 C.4。

表 C.4 标准不确定度一览表

($\mu\text{mol/mol}$)

测量范围	不确定度来源	校准点	标准不确定度分量	标准不确定度
0 ~ 20000	气体标准物质引入的标准不确定度	3999.5	$u(C_s)$	40.0
		10010		100.1
		16006		160.1
	环境条件、人员操作和被校分析仪等各种随机因素引入的标准不确定度	3999.5	$u(\bar{C})$	22.6
		10010		52.1
		16006		87.0
0 ~ 50000	气体标准物质引入的标准不确定度	10010	$u(C_s)$	100.1
		25020		250.2
		40009		400.1
	环境条件、人员操作和被校分析仪等各种随机因素引入的标准不确定度	10010	$u(\bar{C})$	64.3
		25020		269.5
		40009		386.1

C.5.2 合成标准不确定度

各输入量之间互相独立，互不相关，合成标准不确定度 $u_c(\Delta C)$ 可按 (C.5) 计算。

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{C}) + c_2^2 u^2(C_s)} \quad (\text{C.5})$$

对于测量范围 (0 ~ 20000) $\mu\text{mol/mol}$ 的分析仪:

校准点 3999.5 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C)=45.9\mu\text{mol/mol}$

校准点 10010 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C)=112.9\mu\text{mol/mol}$

校准点 16006 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C)=182.2\mu\text{mol/mol}$

对于测量范围 (0 ~ 50000) $\mu\text{mol/mol}$ 的分析仪:

校准点 10010 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C)=119.0\mu\text{mol/mol}$

校准点 25020 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C)=367.7\mu\text{mol/mol}$

校准点 40009 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c(\Delta C)=556.1\mu\text{mol/mol}$

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则示值误差的扩展不确定度按式(C.6)计算:

$$U = k \cdot u_c(\Delta C) \quad (\text{C.6})$$

对于测量范围 (0 ~ 20000) $\mu\text{mol/mol}$ 的分析仪:

校准点 3999.5 $\mu\text{mol/mol}$: $U=91.9\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

校准点 10010 $\mu\text{mol/mol}$: $U=225.8\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

校准点 16006 $\mu\text{mol/mol}$: $U=364.4\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

在此范围内, 其相对扩展不确定度:

校准点 3999.5 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=2.3\%$, $k=2$

校准点 10010 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=2.6\%$, $k=2$

校准点 16006 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=2.3\%$, $k=2$

对于测量范围 (0 ~ 50000) $\mu\text{mol/mol}$ 的分析仪:

校准点 10010 $\mu\text{mol/mol}$: $U=238.0\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

校准点 25020 $\mu\text{mol/mol}$: $U=735.4\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

校准点 40009 $\mu\text{mol/mol}$: $U=1112.2\mu\text{mol/mol}$, $k=2$

在此范围内, 其相对扩展不确定度:

校准点 10010 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=2.4\%$, $k=2$

校准点 25020 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=2.9\%$, $k=2$

校准点 40009 $\mu\text{mol/mol}$: $U_{\text{rel}}=2.8\%$, $k=2$

吉林省地方计量技术规范

在线挥发性有机化合物光离子化分析仪校准规范

JJF(吉) 143—2024

吉林省市场监督管理厅发布

*

版权所有 不得翻印

297 mm × 210 mm A4 纸

2024年11月第1版 2024年11月第1次印刷