

JJF(皖)

安徽省地方计量技术规范

JJF(皖) 178—2024

傅立叶红外多组分气体分析仪校准规范

Calibration Specification for Fourier Infrared

Multi-component Gas Analyzer

2024-01-15 发布

2024-03-01 实施

安徽省市场监督管理局 发布

傅立叶红外多组分气体分析仪 校准规范

Calibration Specification for Fourier Infrared
Multi-component Gas Analyzer

JJF (皖) 178-2024

归口单位：安徽省化学计量技术委员会

主要起草单位：安徽省计量科学研究院

中国科学院合肥物质科学研究院

参加起草单位：合肥国信聚远科技有限公司

本规范委托安徽省化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人:

张守明 (安徽省计量科学研究院)

童晶晶 (中国科学院合肥物质科学研究院)

刘春燕 (安徽省计量科学研究院)

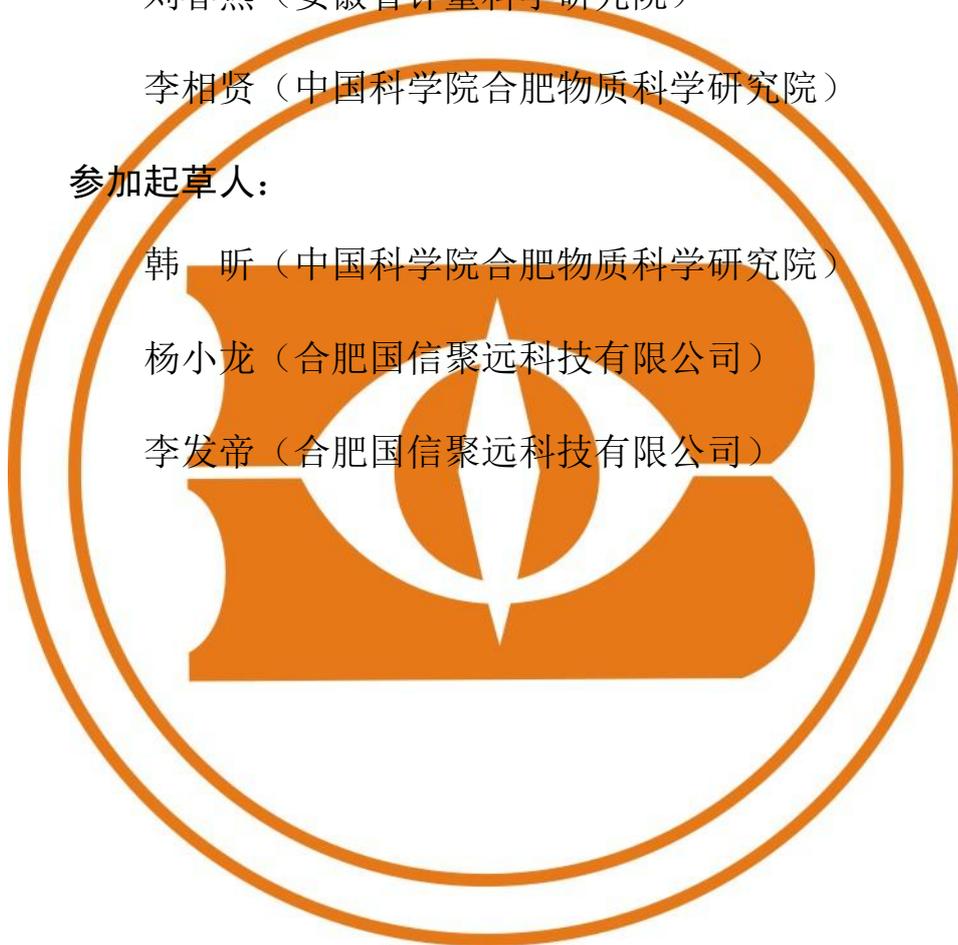
李相贤 (中国科学院合肥物质科学研究院)

参加起草人:

韩 昕 (中国科学院合肥物质科学研究院)

杨小龙 (合肥国信聚远科技有限公司)

李发帝 (合肥国信聚远科技有限公司)



目 录

引言.....	(II)
1 范围.....	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 术语.....	(1)
4 概述.....	(2)
5 计量特性.....	(2)
6 校准条件.....	(3)
7 校准项目和校准方法.....	(5)
8 校准结果表达.....	(9)
9 复校时间间隔.....	(9)
附录 A 各种不同类型分析仪的功能特征及测量原理示意图.....	(11)
附录 B 选择气体标准物质的分类参考表.....	(13)
附录 C 等效浓度配制方法及要求.....	(14)
附录 D 聚苯乙烯标准物质参数.....	(16)
附录 E 示值误差不确定度评定示例.....	(17)
附录 F 傅立叶红外多组分气体分析仪记录格式.....	(20)
附录 G 证书内页格式.....	(23)

引 言

本规范以 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》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范进行制定。

本规范参考 JJF1319-2011《傅立叶变换红外光谱仪校准规范》、HJ1011-2018《环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法》、HJ919-2017《环境空气挥发性有机物的测定便携式傅里叶红外仪法》、HJ920-2017《环境空气无机有害气体的应急监测便携式傅里叶红外仪法》编制而成。

本规范为首次发布。

傅立叶红外多组分气体分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于利用傅立叶红外光谱技术所实现的对具有挥发性气态物进行监测的仪器即多组分气体分析仪（以下简称分析仪）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1319-2011 傅立叶变换红外光谱仪校准规范

GB/T 21186-2007 傅立叶变换红外光谱仪

HJ 1011-2018 环境空气和废气 挥发性有机物组分便携式傅里叶红外监测仪技术要求及检测方法

HJ 1240—2021 固定污染源废气 气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的测定便携式傅立叶变换红外光谱法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 术语

3.1 柱浓度 column concentration

某种气体在单位面积柱体内所含的分子数，单位为“molecules/cm²”。实际应用中单位通常以“μmol/mol·m”表示，经过推算可得换算关系如下：

$$1 \frac{\text{molecules}}{\text{cm}^2} = \left(\frac{273+t}{273} \times \frac{101.3}{P} \right) \times 3.72 \times 10^{-16} \mu\text{mol} / \text{mol} \cdot \text{m}$$

式中：

t ——气体温度，单位℃；

P ——气体压强，单位 kPa。

3.2 等效浓度 equivalent concentration

吸收光谱测量中，当光线通过两个不同浓度且不同光程的同组分气体时，产生同等强度光谱吸收，则此时对应的不同浓度互为等效浓度。实际测量中需要用校准样池来实现气体组分浓度等效，以便于仪器的校准。等效浓度可从以下关系中得到：

等效浓度 × 分析仪实际工作的光程（m）= 标气浓度 × 校准样池长度（m）。

4 概述

傅立叶变换红外光谱技术提供了一种可对气体进行实时、在线、非接触测量的高效手段,其基本原理:光源发出的红外光经准直后进入迈克尔逊干涉仪,经干涉仪调制后产生干涉信号,再由探测器探测和 A/D 采集,最后由计算机对测量到的干涉信号进行快速傅立叶变换 (FFT) 复原红外光谱。如果红外光通过气态物质分子时产生吸收,这些吸收的信息必然会在解析出来的光谱中得到体现,从而可以实现气态物质的定量测定和定性分析。其原理图如图 1 所示。

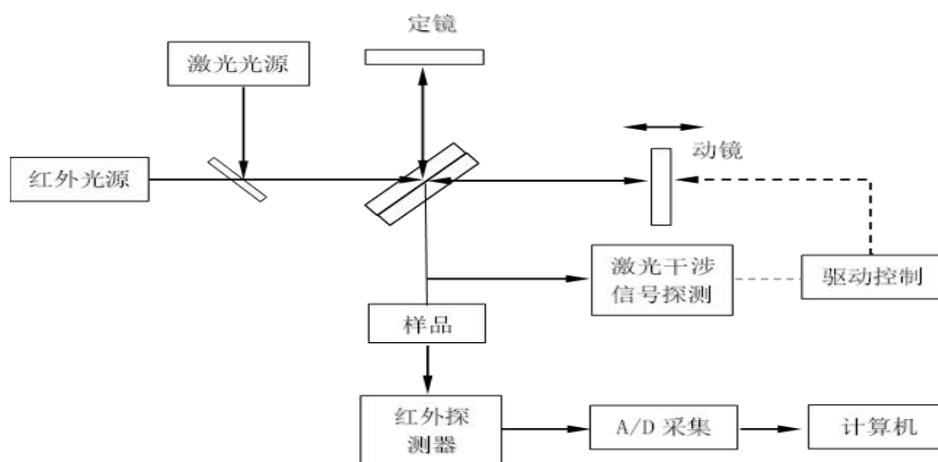


图 1 典型傅立叶红外光谱技术原理图

傅立叶红外多组分气体分析仪按照有无使用人工光源的方式来划分,可分为两类:主动式和被动式。按照具体工作方式可进一步划分为多种类型,其中,主动式包括抽取式和开放光路式;被动式包括被动遥测、地基遥测和太阳掩星等方式。各种不同类型的傅立叶红外多组分分析仪的功能特征及测量原理示意图见附录 A。

5 计量特性

5.1 傅立叶变换红外光谱仪的计量特性

傅立叶变换红外光谱仪的计量特性包括:波数示值误差、波数重复性、光谱分辨率、100%线的平直度和噪声。各项技术指标见表 1。

表 1 傅立叶变换红外光谱仪主要校准项目

序号	计量特性	计量特性指标
1	波数示值误差	设定光谱分辨率 $r \leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 时: $\pm \frac{r}{2} \text{ cm}^{-1}$ 设定光谱分辨率 $r > 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 时: $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$

2	波数重复性	设定光谱分辨率 $r \leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 时: $\leq \frac{r}{2} \text{ cm}^{-1}$ 设定光谱分辨率 $r > 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 时: $\leq 1 \text{ cm}^{-1}$
3	光谱分辨率	最高分辨率应满足 4 cm^{-1} 、 2 cm^{-1} 、 1 cm^{-1} 、 0.5 cm^{-1} 、 0.25 cm^{-1} 、 0.125 cm^{-1} 中之一; 对仪器各分辨率进行测定, 实测值应不大于选定的标称值。
4	100%线的平直度	$3200 \text{ cm}^{-1} \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 内 100%线的平直度一般不大于 1% $2200 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ 内 100%线的平直度一般不大于 1% $800 \text{ cm}^{-1} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 内 100%线的平直度一般不大于 4%
5	噪声	不大于 1%
注: 以上技术指标不作为合格性判定依据, 仅供参考。		

5.2 分析仪气体浓度测量的计量特性

气体浓度测量的计量特性包括: 浓度测量的示值误差、示值重复性、零点漂移、量程漂移、检出限。各项技术指标见表 2。

表 2 气体浓度相关的主要校准项目

序号	计量特性	计量特性指标	适用仪器
1	示值误差	$\pm 5\%$	主动式分析仪
		$\pm 10\%$	被动式分析仪
2	示值重复性	$\leq 5\%$	各类分析仪
3	零点漂移	$\pm 3\%FS/4h$	各类分析仪
4	量程漂移	$\pm 3\%FS/4h$	各类分析仪
5	检出限	C_2H_4 : $\leq 1/k \text{ } \mu\text{mol/mol}$ [$k = \text{实际光程 (m)} / 5 \text{ (m)}$]	抽取式
		C_2H_4 : $\leq 50/k \text{ nmol/mol}$ [$k = \text{实际光程 (m)} / 200 \text{ (m)}$]	开放光路式
		C_2H_4 : $\leq 10 \text{ } \mu\text{mol/mol}\cdot\text{m}$	被动遥测式
		C_2H_4 : $\leq 5 \text{ } \mu\text{mol/mol}\cdot\text{m}$	地基遥测式
		C_2H_4 : $\leq 5 \text{ } \mu\text{mol/mol}\cdot\text{m}$	太阳掩星式
注: ①以上指标不适用于合格性判别, 仅供参考。 ②检出限指标中采用 C_2H_4 是便于统一判据, 当需要以日常测量组分给出检出限时, 可直接给出测量结果, 并注明实际光程, 且以上指标不再适用。			

6 校准条件

6.1 环境条件

环境温度: (0~40) °C;

相对湿度：不大于 85%；

大气压力：(86~106) kPa；

室外现场校准时，应选择晴好天气。

6.2 校准用标准器及其它设备

6.2.1 标准物质

气体标准物质：①气体标准物质的种类应根据分析仪实际使用情况选定，浓度应根据分析仪所应用的测量范围确定，其相对扩展不确定度应 $\leq 2\%$ ($k=2$)。常用气体标准物质种类选择可参看附录 B。②用于校准的等效浓度按照确定的测量范围上限的 20%、50%、80% 配制，相对扩展不确定度应 $\leq 3\%$ ($k=2$)，具体的配制方法及要求参照附录 C 进行。

注：应优先选用有证气体标准物质，但由于分析仪可测量气体种类繁多，某些气体标准物质无法购得有证标准物质时，应选择有能力生产多种有证气体标准物质的生产商，以获得最优的可靠性，并征得客户的同意，事项应进行记录，并在校准证书中注明。

气体发生装置：具有可溯源的气体发生装置，总体相对扩展不确定度应 $\leq 3\%$ ($k=2$)。

波长标准器：聚苯乙烯红外波长标准物质，其参考波长及要求见附录 D。

零点气：氮气（纯度 $\geq 99.999\%$ ），或不干扰目标气体化合物测定的清洁空气。

6.2.2 其它设备

配气装置：最大输出流量 ≥ 500 ml/min。流量计应满足：当流量小于满量程的 20%时，流量最大允许误差在满量程的 $\pm 0.2\%$ 以内；当流量大于等于满量程的 20%时，流量最大允许误差应在设定流量的 $\pm 1.0\%$ 以内。

校准样池：运用等效浓度原理，通过在测量光路上架设不同长度的校准样池，通入一定浓度的标准气体来等效不同测量浓度，以完成校准工作。校准样池的单元结构示意图如图 2。池子内部平均光程的相对误差应满足 $\pm 0.5\%$ ，通光面尺寸应保证其在安置于分析仪光路上时，有效光线无遮挡。

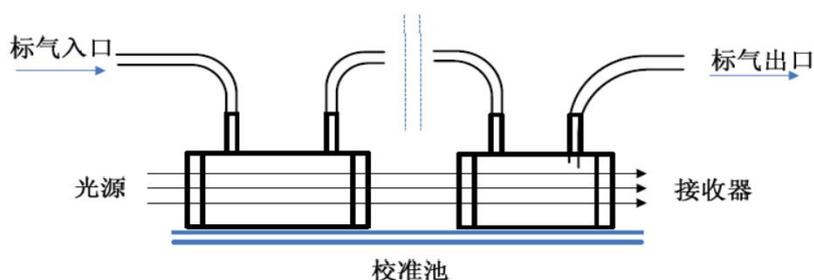


图 2 校准样池的单元结构示意图

6.3 其他条件要求

6.3.1 对于抽取式分析仪应放置于平稳的工作台上，周围无强电磁干扰，无振动干扰。

其它类分析仪应在其正常工作位置上，避免周围环境突发振动、电磁辐射干扰。

6.3.2 分析仪主机外表面应整洁、标识完整、清晰，不应有影响正常使用的机械损伤，各紧固件不应松动，结构完整。

6.3.3 计算机及控制系统应工作正常，显示器分辨率满足图形细节显示要求，显示清晰。

6.3.4 在线分析仪应选择在气象条件较好的晴朗天气时实施校准，同时分析仪的实时测量值应小于预定测量上限的 2%，并且数值稳定。

注：上述要求对于本规范的校准项目的校准不一定产生影响，但可能影响测定结果的可靠性，因此当不能满足时，应进行记录，并在校准证书中指出。

7 校准项目和校准方法

7.1 波数示值误差与波数重复性

7.1.1 对优于 0.5 cm^{-1} (含 0.5 cm^{-1}) 分辨率的仪器，设定仪器分辨率为最高，扫描速度置于最佳位置，扫描次数为 32。采集本底光谱；然后放入充有一氧化碳气体的气体池于光路中，采集样品透过率光谱，一氧化碳气体特征吸收峰为 2193.36 cm^{-1} 。测量 6 次。按公式 (1) 计算波数示值误差。按公式 (2) 计算波数重复性。

$$\Delta_v = \bar{v} - v_0 \quad (1)$$

$$v = \frac{\max - \min}{n} \quad (2)$$

式中：

Δ_v ——波数示值误差， cm^{-1} ；

v ——波数重复性， cm^{-1} ；

\bar{v} ——波数测量平均值， cm^{-1} ；

v_0 ——波数标准值， cm^{-1} ；

\max ——波数测量最大值， cm^{-1} ；

\min ——波数测量最小值， cm^{-1} 。

7.1.2 对低于 0.5 cm^{-1} 分辨率的仪器，设定仪器分辨率 4 cm^{-1} ，扫描速度置于最佳位置，扫描次数为 32。采集本底光谱，然后放入聚苯乙烯薄膜标样，采集样品透过率光谱。测量聚苯乙烯薄膜的 3081 cm^{-1} ， 1601 cm^{-1} ， 906 cm^{-1} 共 3 个特征吸收峰峰位，各测量 6 次。各峰位按公式 (1) 计算，取 Δ_v 绝对值最大值为波数示值误差。按公式 (2) 计算重复性，取最大值为波数重复性。

7.2 光谱分辨率

设定仪器最高分辨率，扫描速度置于最佳位置，扫描次数为 32。

对优于 0.5 cm^{-1} (含 0.5 cm^{-1}) 分辨率的仪器采用充有一氧化碳气体池测定。首先采集空气本底光谱，然后放入充有一氧化碳气体的气体池，采集样品透过率光谱。采用峰的半高宽定义，测量一氧化碳气体 2193.36 cm^{-1} 谱线的半高宽即为此设定分辨率下的实际分辨率。

对低于 0.5 cm^{-1} 分辨率的仪器采用空气中水峰测定，采集本底光谱，获得本底光谱图，采用水汽峰的半高宽定义，计算所选择 $1900 \text{ cm}^{-1} \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内对称水峰谱线的半高宽即为此设定分辨率下的实际分辨率。吸收峰半高宽见图 3。

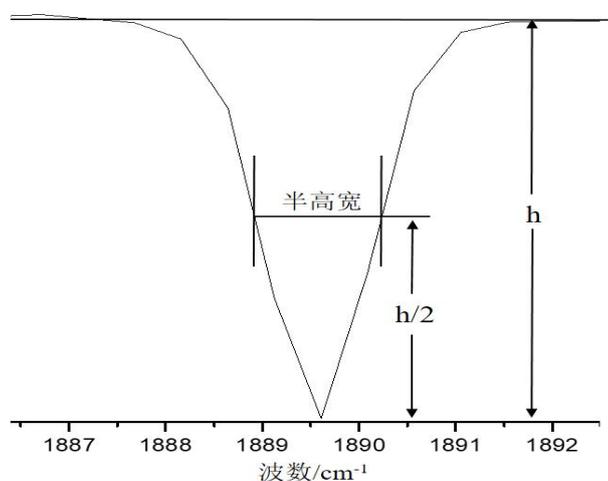


图 3 半高宽

7.3 100%线的平直度

傅立叶变换红外光谱仪扫描范围为 $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为 4 cm^{-1} ，常用扫描速度，扫描次数为 32。待仪器稳定后，采集空气本底光谱，测量 $3200 \text{ cm}^{-1} \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 、 $2200 \text{ cm}^{-1} \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ 和 $800 \text{ cm}^{-1} \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内 100% 线的透射比，见图 4。按公式 (3) 计算 100% 线的平直度。

$$T_{100} = T_{100\max} - T_{100\min} \quad (3)$$

式中：

T_{100} ——100% 线的平直度，%；

$T_{100\max}$ ——每段波数范围内透射比最大值，%；

$T_{100\min}$ ——每段波数范围内透射比最小值，%。

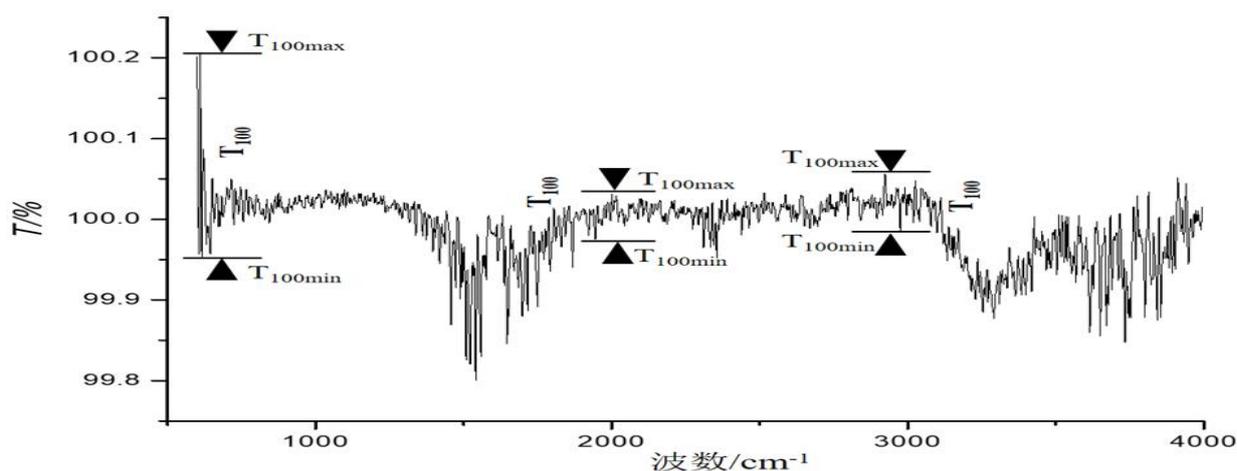


图4 100%线的平直度

7.4 噪声

在 7.3 取得的测量谱图中，手动测量计算 $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内噪声，见图 5。按公式 (4) 计算噪声。

$$T_0 = T_{0\max} - T_{0\min} \quad (4)$$

式中：

T_0 ——噪声，%；

$T_{0\max}$ ——每段波数范围内透射比最大值，%；

$T_{0\min}$ ——每段波数范围内透射比最小值，%。

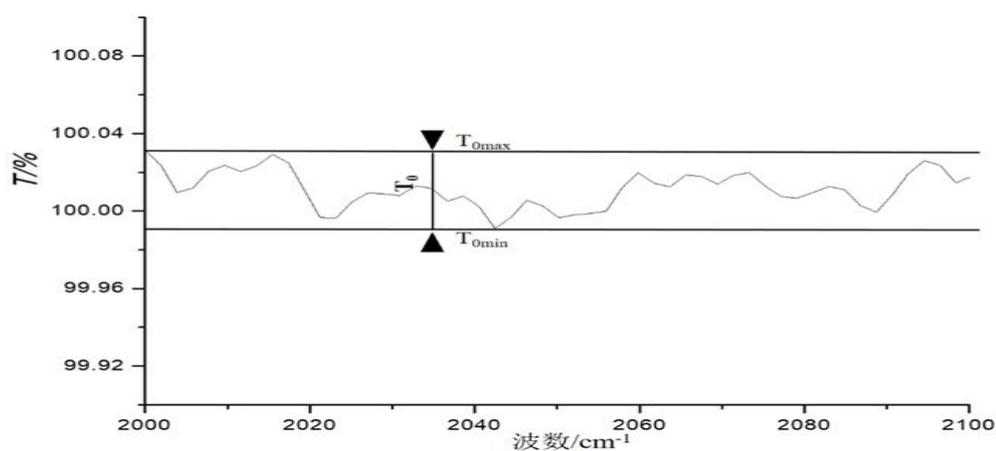


图5 噪声

7.5 浓度测量的示值误差及重复性

在满足 6.3.4 的条件下，待测分析仪器运行稳定后，向分析仪的内部校准池或外部校准样池分次注入浓度约为测量范围上限的 20%、50%、80% 的等效气体。当使用外部校准样池时，应读取空气本底测量值，然后再将样池正确置于光路中，待测量读数稳定后记录该

稳定显示值, 每个浓度点重复测量 6 次, 除抽取式分析仪外的在线仪器的每次测量值应扣除本底测量值, 然后进行平均, 按 (5) 式计算待测分析仪的示值误差。按 (6) 式计算重复性。在此过程中, 若出现不满意的误差结果时可以按照说明书的校准方法对分析仪进行校准 (校正), 然后再重新进行测量。各所需校准的气体组分均应按上述步骤进行。

$$R_m = \frac{\overline{C_m} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

$$S_m = \frac{1}{\overline{C_m}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{mi} - \overline{C_m})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中:

R_m ——某组分的示值误差, %;

C_s ——某组分标准气体浓度值, $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3);

$\overline{C_m}$ ——分析仪 6 次测量平均值, $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3);

S_m ——某组分的重复性, %;

C_{mi} ——某组分第 i 次测量值, $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3);

i ——某组分测量的序号 ($i = 1 \sim 6$);

n ——测量次数 ($n \geq 6$)。

7.6 浓度测量的零点漂移和量程漂移

在满足 6.3.4 的条件下, 分析仪处于稳定运行中, 向分析仪的内部校准池通入零点气体, 记录分析仪零点稳定读数 Z_0 ; 然后通入测量范围上限的 50% 等效浓度的各组分校准气体, 记录稳定读数 S_0 , 之后撤去气体标准物质。分析仪连续运行 4h (期间不允许任何校准和维护)。每间隔 1h 重复上述步骤一次, 同时记录分析仪显示值 Z_i 及 S_i ($i = 1, 2, 3, 4$), 按公式 (7) 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值 ΔZ 。

$$\Delta Z_i = \frac{Z_i - Z_0}{R} \times 100\% \quad (7)$$

按式 (8) 计算待测分析仪器的量程漂移, 取绝对值最大的 ΔS_i 作为分析仪的量值漂移值 ΔS 。

$$\Delta S_i = \frac{(S_i - Z_i) - (S_0 - Z_0)}{R} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

R ——分析仪测量范围上限值, $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3)。

无内部校准池的分析仪，以空气本底作为零点漂移的测量；向外部校准样池通入测量范围上限的 50%等效浓度的各组分校准气体，作为量程漂移的测量，测量方法同上。

7.7 浓度测量的检出限

在满足 6.3.4 的条件下，使分析仪处于最佳运行状态，对抽取式分析仪通入零点气体，其它类仪器待读数稳定后连续测量 7 次，记录测得相应组分的浓度值 C_i 。无声明情况下只按照 C_2H_4 组分读取浓度，若希望给出其它组分的检出限时，读取相应组分的测量值。其中 i 为测量次数 ($i = 1, 2, \dots, n$)，按公式 (9) 计算检出限。

$$C_{DL} = 3 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C}_i)^2}{n-1}} \quad (9)$$

式中：

C_{DL} ——检出限， $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3)；

C_i ——某组分第 i 次测量值， $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3)；

\bar{C}_i ——分析仪 n 次测量平均值， $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol , $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m^3)。

8 校准结果表达

8.1 校准数据处理

浓度测量的示值误差及重复性一般保留 2 位有效数字。其它数据的小数位于分析仪示值位数对齐。

8.2 校准结果的不确定度评定

波数示值误差、浓度测量的示值误差测量结果的不确定度依据 JJF 1059.1 评定，不确定度评定示例见附录 E。

8.3 校准证书

经校准后的分析仪应填发校准证书，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。校准原始记录格式见附录 F。

9 复校时间间隔

复校时间间隔建议 1 年。

复校时间的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸多因素所决定的，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。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

各种不同类型分析仪的功能特征及测量原理示意图

各种不同类型的傅立叶红外多组分分析仪的功能特征和应用场景如表 A.1 所示，测量示意图如图 A 中 (a)、(b)、(c)、(d)、(e) 所示。

表 A.1 傅立叶红外多组分气体分析仪分类

结构方式	具体类别	功能特征	应用场景
主动式	抽取式	通过气泵抽气，内置多次反射池，进行气体红外吸收光谱测量，实现气体的定性和定量检测	环境空气、污染源废气
	开放光路式	采用从发射端发射光束经开放环境到接收端的方法测定该光束光程上平均空气污染物浓度的监测系统，为降低测量下限，其光程相对较长，为数百米或更长。	环境空气、污染区域平均浓度测量、面源排放监测
被动式	被动遥测式	无人工光源，通过测量背景红外辐射与目标气体红外辐射差，实现目标气体的定性和定量检测	高架点源、移动高架源、气体泄漏
	地基遥测式	通过测量太阳经整层大气吸收后的红外辐射信号，实现整层大气柱浓度测量	整层大气柱浓度测量
	太阳掩星式	以太阳为光源，通过车载快速移动扫描污染排放区域，测量大气中污染气体的柱密度并结合气象数据获取污染源排放通量	污染源排放通量测量

抽取式气体分析仪内置多次反射池，以提高气体组分对红外光的吸收能力，从而大大提高仪器的灵敏度，实现气体浓度痕量测定。

开放光路式气体分析仪主要通过长光程测量方式实现光束光程上平均空气污染物浓度的测定。

被动遥测式分析仪无需人工光源，通过测量背景及目标气体的红外辐射差，实现目标气体的远距离定性和定量检测。

地基遥测式分析仪以太阳为光源，通过测量太阳经整层大气吸收后的红外辐射信号，实现整层大气柱浓度测量。

太阳掩星式分析仪以太阳为光源，通过车载快速移动扫描污染排放区域，测量大气中污染气体的柱密度并结合气象数据获取污染源排放通量。

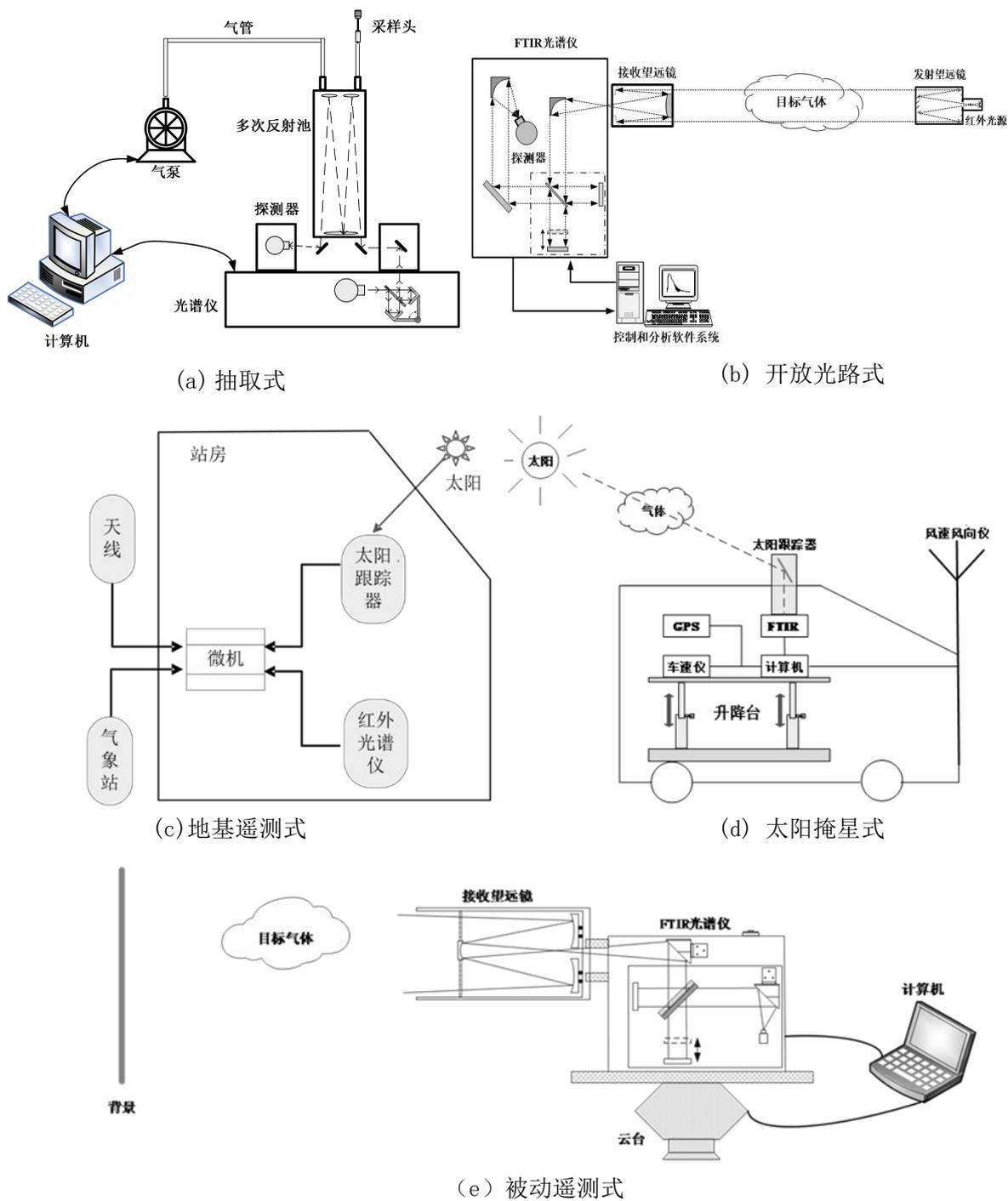


图 A 不同结构的傅立叶红外多组分气体分析仪测量原理示意图

附录 B

选择气体标准物质的分类参考表

由于傅立叶红外气体分析仪可以进行较为繁多的气体浓度监测，所以应用场合不同其选择的监测气体也不同，为方便初期准备开展工作需要及减少工作成本，以下列出部分监测的场合和监测的气体名称以供参考。

表 B.1 分析仪的用途和常用监测气体

序号	分析仪的用途	常用监测气体
1	环境空气和废气挥发性有机物组分监测	甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔、苯、甲苯、乙苯、苯乙烯
2	固定污染源废气气态污染物监测	二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、臭氧
3	面源排放挥发性有机化合物 (VOCs) 监测	1-丁烯、反-2-丁烯、正丁烷、乙烷、丙烯、丙烷、异丁烷、乙炔、乙烯
4	环境空气中无机气体监测	二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、一氧化二氮、氯化氢、氰化氢、氟化氢、氨
5	工业环境泄漏气体监测	甲烷、丙烷、丁烷、氨气、环氧乙烷、氰化氢、硫化氢、光气、二氧化硫等

附录 C

等效浓度配制方法及要求

除抽取式分析仪外,一般情况下分析仪都会内置校准池,用于出厂前后的示值校准(校正)。校准池置于内部光路之中,具有较高的尺寸精度。实施校准的具体的做法通常是:根据等效浓度的需要,向校准池中注入所需浓度为 C_s 的标气,再预设分析仪工作的光程 L 若内部校准池光程为 L_0 时,可以得到等效浓度 $C_0 = \frac{C_s \cdot L_0}{L}$,将 C_0 赋予仪器的该浓度所得信号值对应的显示标度时,仪器完成校准。

按本规范实施量值溯源校准时,由于分析仪的种类不同、使用场合不同,标气浓度 C_s 值会不同,因此可以利用配气装置将市购气体标准物质进行稀释得到校准用的标气,然后注入校准池中,如此可以方便得到所需的等效浓度校准样气。

例如:某开放光路式仪器测量范围上限为 $5 \mu\text{mol/mol}$,工作的光程为 200 m ,内置校准池为 20.0 mm ,可以算出所需等效浓度分别为: $1 \mu\text{mol/mol}$ 、 $2.5 \mu\text{mol/mol}$ 、 $4 \mu\text{mol/mol}$,此时,充入校准池的标气浓度应为: 1.00% 、 2.50% 、 4.00% 。与此对应的分析仪的示值应在 $1 \mu\text{mol/mol}$ 、 $2.5 \mu\text{mol/mol}$ 、 $4 \mu\text{mol/mol}$ 左右。本例及其它类别分析仪的等效浓度配制及标气的备置示例列表如下表 C.1。

当分析仪无内置校准池时,可采用外置校准样池(见 6.6.2)实施校准工作。

表 C.1 等效浓度配制及标气的备置

分析仪类别	工作范围上限	工作的光程	校准池长度	等效浓度	准备的标气浓度
抽取式	$C_1 \mu\text{mol/mol}$	/	/	/	$20\% C_1$ 、 $50\% C_1$ 、 $80\% C_1$ (直接使用源气)
开放光路式	$5 \mu\text{mol/mol}$	200 m	20.0 mm	$1.00 \mu\text{mol/mol}$	1.00% (可稀释得到)
				$2.50 \mu\text{mol/mol}$	2.50% (可稀释得到)
				$4.00 \mu\text{mol/mol}$	4.00% (可作为源气)
被动遥测式、地基遥测式、太阳掩星式	$1000 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	1 m (开放状态,一般折算为 1 m 光程)	20.0 mm	$200 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	1.00% (可稀释得到)
				$500 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	2.50% (可稀释得到)
				$800 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	4.00% (可作为源气)

对于无法获得有证标准物质的气体而采用定制气体时，可采用两种方式查看其可靠性：

- 1、分批次配制平行气体（等浓度），使用平行气体在同一分析仪上进行测试，当平行气体的测量结果的示值误差在重复性范围之内时，可认为该气体浓度可靠。
- 2、配制同组分三个浓度的标准气体，在两台同类型的仪器上进行测试，再使用大浓度的气体按稀释要求进行稀释，然后进行测试，比较结果的一致性程度，可以看出生产商配气的可靠性。无论采用何种方式，进行这方面验证时都要同时做好记录作为查证依据。

附录 D

聚苯乙烯标准物质参数

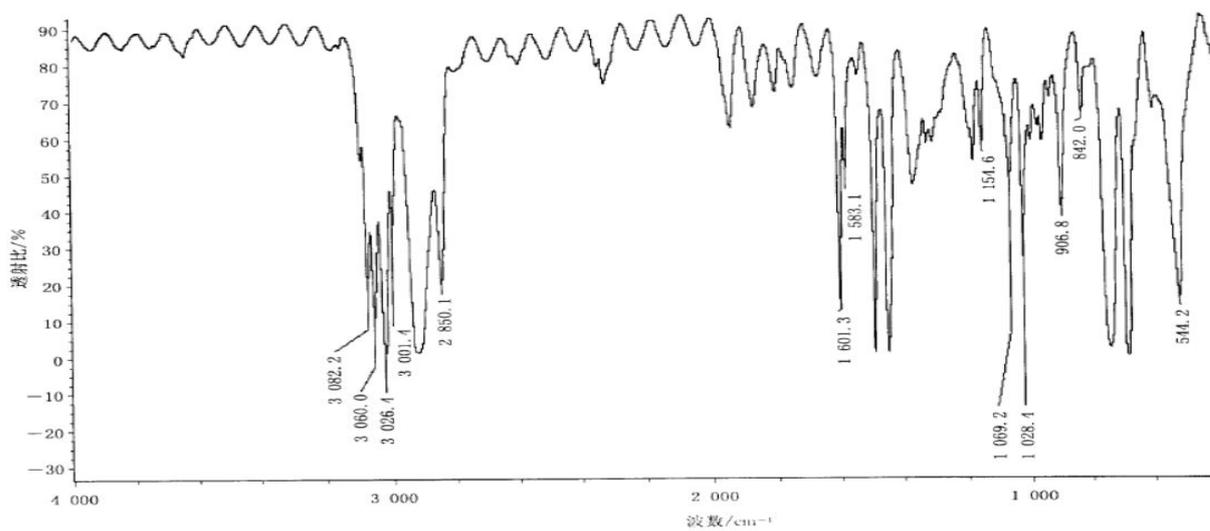


图 D 聚苯乙烯标准物质红外谱图

表 D.1 聚苯乙烯标准物质红外吸收峰主要参考值

序号	波数/cm ⁻¹	序号	波数/cm ⁻¹	序号	波数/cm ⁻¹
1	3082.2	6	1601.3	11	906.8
2	3060.0	7	1583.1	12	842.0
3	3026.4	8	1154.6	13	544.2
4	3001.4	9	1069.2		
5	2850.1	10	1028.4		

附录 E

示值误差不确定度评定示例

E.1 波数示值误差的不确定度评定示例

E.1.1 建立测量模型

$$\Delta_{\nu} = \bar{\nu}_i - \nu$$

式中:

Δ_{ν} ——波数示值误差, cm^{-1} ;

$\bar{\nu}_i$ ——第 i 峰值波数测量平均值, cm^{-1} ;

ν ——第 i 峰值波数标准值, cm^{-1} 。

E.1.2 方差和灵敏系数

模型中各项彼此独立, 则

$$u(\Delta_{\nu}) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\nu}) + c_2^2 u^2(\nu)}$$

其中: $c_1=1$, $c_2=-1$ 。

E.1.3 标准不确定度分量评定

E.1.3.1 由标准物质引入的不确定度 $u(\nu)$

从标准物质证书中可得到, 波数为 1028.36 cm^{-1} , 其不确定度为 0.085 cm^{-1} , 包含因子 $k=2$, 则

$$u(\nu) = \frac{0.085 \text{ cm}^{-1}}{2} = 0.043 \text{ cm}^{-1}$$

E.1.3.2 波数测量的不确定度 $u(\bar{\nu})$

波数测量的不确定度主要由测量重复性引入, 波数分辨力不需予以考虑。这时, 对某台分析仪的傅立叶变换红外光谱仪, 在 1028.36 cm^{-1} 处连续测量 6 次, 得到重复性 (极差 R) 为 0.4 cm^{-1} 。则

$$s = \frac{R}{C_6} = \frac{0.4 \text{ cm}^{-1}}{2.53} = 0.16 \text{ cm}^{-1}$$

$$u(\bar{\nu}) = \frac{0.16 \text{ cm}^{-1}}{\sqrt{6}} = 0.07 \text{ cm}^{-1}$$

E.1.4 合成标准不确定度

$$\begin{aligned}
 u(\Delta_\nu) &= \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{\nu}) + c_2^2 u^2(\nu)} \\
 &= \sqrt{0.07^2 + 0.043^2} \text{ cm}^{-1} \\
 &= 0.082 \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

E.1.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度：

$$U = k \cdot u(\Delta_\nu) = 2 \times 0.082 \text{ cm}^{-1} = 0.17 \text{ cm}^{-1}$$

E.2 组分浓度示值误差的不确定度评定示例

E.2.1 建立测量模型

本示例仅以某开放光路式分析仪给出单组份单点浓度的不确定度评定示例。

浓度示值相对误差 R 的计算公式：

$$R = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\%$$

式中：

R ——某组分的绝对示值误差；

C_s ——某组分标准气体浓度值；

\bar{C} ——分析仪 6 次测量平均值。

E.2.2 示值误差的方差公式

测量模型中各项彼此独立，则

$$u^2(R) = \frac{u^2(\bar{C})}{\bar{C}^2} + \frac{u^2(C_s)}{C_s^2}$$

E.2.3 标准不确定度分量评定

E.2.3.1 由气体标准物质引入的不确定度 $u(C_s)$

从标准物质证书中可得到，组分 C_2H_4 气体的浓度为 4.02%，不确定度为 $U_1=2\%$ ，包含因子 $k=2$ ；测量中标气不能直接使用，需要稀释成为 2.5%，一般使用双流量计进行稀释，精密流量的不确定度为 $U_2=1.2\%$ ， $k=2$ ；分析仪工作光程为 200 m， $U_3=0.05\%$ ， $k=2$ 校准池长度为 20 mm， $U_4=0.05\%$ ， $k=2$ ；则等效浓度 2.5 $\mu\text{mol/mol}$ 标气不确定为：

$$\begin{aligned}\frac{u(C_s)}{C_s} &= \sqrt{\left(\frac{U_1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{U_2}{2}\right)^2 + \left(\frac{U_3}{2}\right)^2 + \left(\frac{U_4}{2}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{2\%}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1.2\%}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.05\%}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.05\%}{2}\right)^2} \\ &= 1.31\%\end{aligned}$$

E. 2. 3. 2 浓度测量的不确定度 $u(\bar{C})$

浓度测量的不确定度主要由浓度测量的重复性引入，浓度分辨力可以不需予以考虑。在 50%浓度测量点处连续测量 6 次，得到的测量结果如表 E. 1。

表 E. 1 等效浓度 2.5 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的 C_2H_4 连续测量结果

组分	各次测量结果 (nmol/mol)						
C_2H_4	背景值	2.13	3.10	2.84	1.31	3.55	5.02
	浓度值	2516.83	2718.35	2616.2	2741.1	2608.9	2589.73
	测量值	2514.70	2715.25	2613.36	2739.79	2605.35	2584.71

测量重复性引入的不确定度为：

$$\begin{aligned}u(\bar{C}) &= \frac{s}{\sqrt{6}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (C_i - \bar{C}_i)^2}{6 \times 5}} = 34.42 \text{ nmol/mol} \\ \frac{u(\bar{C})}{\bar{C}} &= \frac{34.42}{2628.86} \times 100\% = 1.31\%\end{aligned}$$

E. 2. 4 合成相对标准不确定度

$$u_{\text{rel}}(R) = \sqrt{(1.31\%)^2 + (1.31\%)^2} = 1.85\%$$

E. 2. 5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度：

$$U_{\text{rel}} = k \cdot u_{\text{rel}}(R) = 2 \times 1.85\% = 3.7\%$$

附录 F

傅立叶红外多组分气体分析仪记录格式

记录编号:

共 3 页 第 1 页

委托方: _____ 委托方地址: _____

器具名称: _____ 制造单位: _____

型号/规格: _____ 器具编号: _____ 准确度: _____

被校仪器状态(完好“√”): _____ 校准前: _____ 校准后: _____

气候状况: 环境温度: _____ °C, 相对湿度: _____ %, 气压: _____ kPa 室外现场天气:

校准依据: _____

标准器名称	型号/规格	准确度等级/不确定度/最大允许误差	编号	有效期至

1、外观及常规功能检查

2、波数示值误差与波数重复性

选择的分辨率: _____ cm^{-1} 。(单位: cm^{-1})

波数标准值	实测波数值						平均值	示值误差	重复性

不确定度:

3、光谱分辨率

(单位: cm^{-1})

选择的分辨率					
实测分辨率					

4、100%线的平直度

平直度测量区间	3200 cm^{-1} ~2800 cm^{-1}	2200 cm^{-1} ~1900 cm^{-1}	800 cm^{-1} ~500 cm^{-1}
100%线的平直度/ %			

5、噪声

噪声测量区间	2100 cm^{-1} ~2000 cm^{-1}
噪声/ %	

6、浓度测量的示值误差及重复性

(浓度单位:)

组份名称	等效浓度	测量示值						平均值	背景值	示值误差/ %	重复性/ %
		1	2	3	4	5	6				

不确定度:

7、浓度测量的零点漂移和量程漂移

组份	测量上限 R	值点名称	0h	1h	2h	3h	4h	零点漂移	量程漂移
		Z 值							
		S 值							
		S-Z							
		Z 值							
		S 值							
		S-Z							
		Z 值							
		S 值							
		S-Z							
		Z 值							
		S 值							
		S-Z							
		Z 值							
		S 值							
		S-Z							

8、浓度测量的检出限

(浓度单位:)

仪器类型 (勾选): <input type="checkbox"/> 抽取式 光程_____m; <input type="checkbox"/> 开放光路式 光程_____m ; <input type="checkbox"/> 其他								
组份名称	零点处示值							检出限

校准地点:

校准员:

核验员:

校准日期:

年 月 日

附录 G

证书内页格式

校准证书 (内页) 格式 (供参考)

1. 校准条件:

2. 校准结果:

序号		项目	校准结果	测量结果的不确定度 $U(k=2)$
1	光谱仪部分	波数示值误差		
2		波数重复性		/
3		光谱分辨率		/
4		100%线的平直度		/
5		噪声		/
6	浓度测量部分	示值误差		
7		示值重复性		/
8		零点漂移		/
9		量程漂移		/
10		检出限		/

