

内蒙古自治区地方计量技术规范

JJF (蒙) 088—2024

气相分子吸收光谱仪校准规范

Calibration Specification of

Gas-phase Molecular Absorption Spectrometers

2024-06-01 发布

2024-09-01 实施

内蒙古自治区市场监督管理局 发布

气相分子吸收光谱仪 校准规范

Calibration Specification of

Gas-phase Molecular Absorption Spectrometers

JJF(蒙)088—2024

归口单位：内蒙古自治区市场监督管理局

主要起草单位：内蒙古自治区计量测试研究院

参加起草单位：内蒙古自治区环境监测总站

本规范委托内蒙古自治区计量测试研究院负责解释

本规范主要起草人：

云彩丽（内蒙古自治区计量测试研究院）

刘晓飞（内蒙古自治区计量测试研究院）

刘志鹏（内蒙古自治区计量测试研究院）

参加起草人：

祁力平（内蒙古自治区计量测试研究院）

贾彦军（内蒙古自治区计量测试研究院）

周兴军（内蒙古环境监测总站）

李 娜（内蒙古环境监测总站）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
4 校准条件	(2)
4.1 实验室环境要求	(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 基线稳定性	(2)
5.2 检出限	(2)
5.3 测量线性	(3)
5.4 测量重复性	(3)
6 校准结果表达	(3)
7 复校时间间隔	(4)
附录 A 工作曲线系列标准溶液浓度	(5)
附录 B 工作曲线斜率、截距和相关系数的计算	(6)
附录 C 气相分子吸收光谱仪校准记录 (供参考)	(7)
附录 D 校准证书内页格式 (供参考)	(9)
附录 E 氨氮检出限测量结果不确定度评定示例	(10)

引 言

本规范是以 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》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》为基础和依据进行制定。

在编制过程中，参考了 GB/T 42027-2022《气相分子吸收光谱仪》中的技术要求和试验方法。

本规范为首次发布。

气相分子吸收光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于气相分子吸收光谱法的气相分子吸收光谱仪的校准。

2 概述

气相分子吸收光谱仪（以下简称光谱仪）是采用气相分子吸收光谱法进行水质定量分析的仪器，主要用于测定水中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、总氮、硫化物等含量。其工作原理是将被测组分通过化学反应转变成相应的气态分子，测定特定波长下气态分子的吸光度，吸光度与样品的浓度成正比，从而实现定量分析。

光谱仪主要由进样系统、反应系统、光学系统、检测系统和数据处理系统等部分组成。

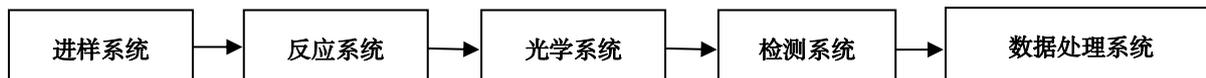


图1 仪器结构示意图

3 计量特性

计量特性见表1。

表1 计量特性

计量特性	技术指标	
基线稳定性	基线噪声：吸光度 ≤ 0.0005	
	基线漂移：吸光度 ≤ 0.001 （30min）	
测量重复性	$\leq 2\%$	
测量线性	相关系数 $r \geq 0.999$	
检出限	测量成分	检出限/（mg/L）
	氨氮	0.020
	亚硝酸盐氮	0.003
	硝酸盐氮	0.006
	总氮	0.050
	硫化物	0.005
注1：以上技术指标不用于合格性判别，仅供参考。		
注2：可根据用户要求选择测量成分。		

4 校准条件

4.1 实验室环境要求

4.1.1 环境温度：(15~30)℃；相对湿度：不大于75%。

4.1.2 供电电源：电压：AC(220±22)V，频率：(50±1)Hz。

4.1.3 实验室内应通风良好，无强腐蚀性气体，无影响仪器使用的强烈振动和电磁干扰。

4.2 测量标准及其他设备

4.2.1 国家有证标准物质

4.2.1.1 水中氨氮、水中亚硝酸盐氮、水中硝酸盐氮、水中总氮溶液标准物质：相对扩展不确定度不大于2% ($k=2$)。

4.2.1.2 硫化物溶液标准物质：相对扩展不确定度不大于3% ($k=2$)。

4.2.2 单标线容量瓶、单标线吸量管：A级。

5 校准项目和校准方法

5.1 基线稳定性

按照光谱仪使用说明书要求将仪器调至正常工作状态，自动调节或设置适当的负高压及光源工作电流，采用去离子水彻底清洗设备主机管路。待仪器预热完成后，调节参考零点，使测量吸光度归零。连续测量30min内的吸光度，最大值与最小值之差即为基线漂移，最大瞬时峰-峰值即为基线噪声。

5.2 检出限

5.2.1 将光谱仪各参数调至正常工作状态，选择工作曲线系列标准溶液（见附录A），从低到高对每一浓度点分别进行3次吸光度重复测量，按线性回归法（见附录B）求出工作曲线的斜率（ b ）。

5.2.2 在与5.2.1相同测量条件下，选择工作曲线系列标准溶液的 c_0 浓度溶液（见附录A），对其连续进行11次测量。按公式（1）计算标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中：

s ——标准偏差；

A_i ——单次测量值；

\bar{A} ——测量平均值；

n ——测量次数, $n=11$ 。

按公式(2)计算检出限:

$$D_L = \frac{3s}{b} \quad (2)$$

式中:

D_L ——检出限, mg/L;

b ——工作曲线的斜率, (mg/L)⁻¹。

5.3 测量线性

在5.2.1操作完成后,按线性回归参数计算方法(见附录B)计算出工作曲线的线性相关系数 r 。

5.4 测量重复性

在与5.2.1相同测量条件下,选择工作曲线系列标准溶液的 c_3 浓度溶液(见附录A),对其进行7次吸光度重复测量,按公式(3)计算相对标准偏差(RSD),即为仪器的测量重复性。

$$RSD = \frac{1}{A_1} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A}_1)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

RSD——相对标准偏差, %;

A_i ——单次测量值;

\bar{A}_1 ——测量平均值;

n ——测量次数, $n=7$ 。

6 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映,校准证书至少包括以下信息:

- a) 标题:“校准证书”;
- b) 实验室名称和地址;
- c) 进行校准的地点(如果不在实验室内进行校准);
- 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，包括名称及代码；
- j) 本次校准所用测量标准的信息及计量溯源性的声明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及测量不确定度的说明；
- m) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期；
- n) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- o) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书的声明。

7 复校时间间隔

建议复校时间间隔不超过1年。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。当更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应重新校准。

附录 A

工作曲线系列标准溶液浓度

表 A.1 工作曲线系列标准溶液浓度

测量成分	标准溶液浓度/(mg/L)					
	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
氨氮	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
亚硝酸盐氮	0.00	0.10	0.20	0.50	1.00	2.00
硝酸盐氮	0.00	0.20	0.40	0.80	2.00	4.00
总氮	0.00	0.20	0.40	0.80	2.00	4.00
硫化物	0.00	0.25	0.50	1.00	2.50	5.00

附录 B

工作曲线斜率、截距和相关系数的计算

B.1 直线方程: $A = a + bc$

B.2 斜率 b : $b = \frac{S_{cA}}{S_{cc}}$

B.3 截距 a : $a = \bar{A} - b\bar{c}$

B.4 相关系数 r : $r = \frac{S_{cA}}{\sqrt{S_{cc}S_{AA}}}$

其中: $S_{cc} = \sum c_i^2 - \frac{(\sum c_i)^2}{n}$

$$S_{AA} = \sum A_i^2 - \frac{(\sum A_i)^2}{n}$$

$$S_{cA} = \sum c_i A_i - \frac{\sum c_i \sum A_i}{n}$$

上述式中:

A ——响应值;

a ——截距;

b ——斜率;

c ——标准溶液浓度;

r ——线性相关系数;

c_i ——第 i 点标准溶液浓度;

n ——标准曲线点数;

A_i ——第 i 点标准溶液响应值。

附录 C

气相分子吸收光谱仪校准记录（供参考）

委托单位：_____ 记录及证书编号：_____

规格型号：_____ 仪器编号：_____

制造单位：_____ 校准地点：_____

校准依据：_____ 环境温度：_____℃ 湿度：_____ %RH

校准员：_____ 核验员：_____ 校准日期：_____年 _____月 _____日

校准用标准器：

标准器名称	测量范围	不确定度	溯源机构名称	溯源证书编号	溯源证书有效期至

测量成分：_____

C.1 基线稳定性

测量时间/min	基线噪声	基线漂移
30		

C.2 测量线性

标准溶液浓度/(mg/L)	吸光度				斜率 b /(mg/L) ⁻¹	相关系数 r
	1	2	3	平均值		

JJF(蒙)088-2024

C.3 检出限

吸光度											s
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	

检出限: $D_L = \frac{3s}{b} =$ _____ mg/L, 扩展不确定度 ($k=2$): _____

C.4 测量重复性

标准溶液浓度/ (mg/L)	吸光度								RSD
	1	2	3	4	5	6	7	平均值	

附录 D

校准证书内页格式（供参考）

计量特性		校准结果
测量成分		
基线稳定性	基线噪声	
	基线漂移	
测量线性		
测量重复性		
检出限		扩展不确定度 ($k=2$):

附录 E

氨氮检出限测量结果不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 环境条件：温度（15~30）℃；相对湿度 ≤75%。

E.1.2 测量标准：水中氨氮溶液标准物质，浓度认定值 100 μg/mL(以 N 计)， $U_{rel}=2\%(k=2)$ 。

E.1.3 被测对象：气相分子吸收光谱仪。

E.1.4 测量方法：光谱仪在正常测量条件下，先对系列标准溶液(0.0mg/L、0.1mg/L、0.2 mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L、2.0mg/L)的每一浓度点分别进行 3 次吸光度重复测定，按线性回归法求出工作曲线的斜率，再对系列标准溶液中 0.0mg/L 浓度溶液连续进行 11 次测量，计算出标准偏差，3 倍的标准偏差与工作曲线的斜率之比，即为检出限。

E.2 数学模型及不确定度传播率

$$D_L = \frac{3s}{b} \quad (\text{E.1})$$

式中：

D_L —— 检出限，mg/L；

s —— 标准偏差；

b —— 工作曲线的斜率，(mg/L)⁻¹。

各输入量彼此不相关，合成标准不确定度为：

$$u_{cr}(D_L) = \sqrt{u_r^2(s) + u_r^2(b)} \quad (\text{E.2})$$

E.3 标准不确定度评定

选取一台性能稳定的气相分子吸收光谱仪进行检出限测量，按 E.1.4 测量方法做工作曲线和空白溶液 11 次连续测量，测得的数据如表 E.1 所示。

表 E.1 工作曲线和检出限的测量数据及计算结果

标准溶液浓度 c_i / (mg/L)	0.0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
吸光度平均值	0.00734	0.01143	0.02308	0.05657	0.11236	0.22474
11 次空白测量值	0.00796	0.00799	0.00821	0.00846	0.00839	0.00833
	0.00851	0.00842	0.00853	0.00815	0.00852	-----
标准偏差	0.00021					
工作曲线方程	$A=0.1106c+0.0025$					
测量线性	$r=0.9995$					
检出限 (mg/L)	0.006					

E.3.1 输入量 s 引入的相对标准不确定度 $u_r(s)$

标准偏差 s 的相对标准不确定度由下式计算得到：

$$u_r(s) = \frac{1}{\sqrt{2(n-1)}} = \frac{1}{\sqrt{20}} = 23\%$$

E.3.2 输入量 b 引入的相对标准不确定度 $u_r(b)$

b 值的不确定度来源为：工作曲线斜率引入的标准不确定度 u_{rb1} 、标准溶液引入的标准不确定度 u_{rb2} 。

(1) 工作曲线斜率引入的标准不确定度 u_{rb1}

工作曲线测量数据及计算结果如表 E.2 所示：

表 E.2 线性回归相关数据及计算结果

c_i	0.0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0
$c_i - \bar{c}$	-0.63	-0.53	-0.43	-0.13	0.37	1.37
A_i	0.00734	0.01143	0.02308	0.05657	0.11236	0.22474
A_0	0.0025	0.0136	0.0246	0.0578	0.1131	0.2237
$A_i - A_0$	0.0048	-0.0021	-0.0015	-0.0012	-0.0007	0.0010

$$u_{rb1} = \sqrt{\frac{\sum(A_i - A_0)^2}{N-2} / b} / b$$

式中：N=6；

$$\bar{c} = \frac{0.0+0.1+0.2+0.5+1.0+2.0}{6} = 0.63\text{mg/L} ;$$

A_0 ——按工作曲线计算所得的吸光度值。

计算得：
$$u_{rb1} = \frac{0.0017}{0.1106} \times 100\% = 1.5\%$$

(2) 标准溶液引入的不确定度 u_{rb2}

标准溶液引入的不确定度由标准物质引入的不确定度和稀释过程中常用玻璃量器和温度影响及估读引入的不确定度组成，温度影响及估读引入的不确定度小于 0.1%，可忽略不计。

① 溶液标准物质浓度认定值的不确定度 u_{rb2_1}

水中氨氮溶液标准物质， $U_{rel}=2\%$ ($k=2$)，则 $u_{rb2_1}=1\%$

② 常用玻璃量器体积引入的相对不确定度 u_{rb2_2}

根据 JJG 196-2006《常用玻璃量器》，查得标称容量 100 mL 的 A 级单标线容量瓶的容量允许误差 MPE：±0.10 mL，其引入的标准不确定度可忽略。

查得标称容量为 1mL、2mL、5mL、10mL、20mL 的（取液体积 V 等于标称容量）单标线吸量管所对应的容量允许误差 MPE：±0.007 mL、±0.010 mL、±0.015 mL、±0.020 mL、±0.030 mL，认为均匀分布，则该项不确定度为：

$$u_{rb2_2} = \frac{|MPE|}{\sqrt{3}V}$$

计算得： u_{rb2_2} 为 0.4%、0.3%、0.2%、0.2%、0.1%

因为 u_{rb2_1} 和 u_{rb2_2} 各自独立，则标准溶液引入不确定度：

$$u_{rb2} = \sqrt{u_{rb2_1}^2 + u_{rb2_2}^2}$$

计算得： u_{rb2} 为 1.1%、1.1%、1.1%、1.1%、1.0%

因为 u_{rb1} 和 u_{rb2} 各自独立，则工作曲线斜率引入不确定度：

$$u_r(b) = \sqrt{u_{rb1}^2 + u_{rb2}^2}$$

计算得： $u_r(b)$ 为 1.9%、1.9%、1.9%、1.9%、1.8%

表 E.3 标准不确定度分量一览表

标准不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度
$u_r(s)$	标准偏差引入	23%
$u_r(b)$	输入量 b 引入	1.9%、1.9%、1.9%、1.9%、1.8%
u_{rb1}	工作曲线斜率引入	1.5%
u_{rb2}	标准溶液引入	1.1%、1.1%、1.1%、1.1%、1.0%
u_{rb2_1}	标准物质认定值引入	1%
u_{rb2_2}	常用玻璃量器体积引入	0.4%、0.3%、0.2%、0.2%、0.1%

E.4 合成标准不确定度的计算

根据公式 (E.2)，计算得：

$$u_{cr}(D_L) = \sqrt{u_r^2(s) + u_r^2(b)} = 23\%$$

$$u_c(D_L) = D_L \times u_{cr}(D_L) = 0.006 \times 23\% = 0.0014 \text{mg/L}$$

E.5 扩展不确定度的表示

取包含因子 $k=2$ ，则气相分子吸收光谱仪氨氮检出限测量结果扩展不确定度为：

$$U = k u_c(D_L) = 2 \times 0.0014 = 0.003 \text{mg/L}$$

