

内蒙古自治区地方计量技术规范

JJF (蒙) 092-2024

便携式傅里叶变换红外气体分析仪 校准规范

Calibration Specification of Fourier Transform Infrared Gas Analyzers

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

便携式傅里叶变换红外 气体分析仪校准规范

JJF(蒙) 092—2024

Calibration Specification of

Fourier Transform Infrared Gas Analyzers

归口单位：内蒙古自治区市场监督管理局

主要起草单位：鄂尔多斯市检验检测中心

参加起草单位：北京市计量检测科学研究院

内蒙古自治区计量测试研究院

本规范技术条文由鄂尔多斯市检验检测中心负责解释

本规范主要起草人：

闫永升（鄂尔多斯市检验检测中心）

潘素素（北京市计量检测科学研究院）

杨晨辉（鄂尔多斯市检验检测中心）

参加起草人：

刘业萍（鄂尔多斯市检验检测中心）

马静静（内蒙古自治区计量测试研究院）

张 兴（鄂尔多斯市检验检测中心）

张 宝（鄂尔多斯市检验检测中心）

目 录

引 言	(II)
1 范围	(1)
2 概述	(1)
3 计量特性	(1)
3.1 示值误差	(1)
3.2 重复性	(1)
3.3 响应时间	(1)
3.4 非被测组分干扰误差	(1)
3.5 漂移	(1)
4 校准条件	(1)
4.1 环境条件	(1)
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 示值误差	(3)
5.2 重复性	(3)
5.3 响应时间	(3)
5.4 非被测组分干扰误差	(4)
5.5 漂移	(5)
6 校准结果表达	(6)
7 复校时间间隔	(7)
附录 A 校准原始记录(参考)格式	(8)
附录 B 校准证书(内页)参考格式	(10)
附录 C 示值误差校准结果的测量不确定度评定示例	(11)

引 言

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的基础性系列规范。

本规范参考了 JJG 968-2002《烟气分析仪》和 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》。

本规范为首次发布。

便携式傅里叶变换红外气体分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于固定污染源废气监测用便携式傅里叶变换红外气体分析仪的校准。

2 概述

便携式傅里叶变换红外气体分析仪（以下简称“分析仪”），原理是利用红外光照射被测物质的分子，与分子固有振动频率相同的红外光被吸收，吸光强度与其浓度成正比，遵循朗伯-比尔（Lambert-Beer）定律，从而实现对被测物质的定量检测。主要用于固定污染源废气中的二氧化硫（SO₂）、一氧化氮（NO）、二氧化氮（NO₂）、一氧化碳（CO）、二氧化碳（CO₂）等气态污染物浓度的测定。分析仪一般由样品采集及预处理单元、分析单元、数据处理及显示单元等组成，结构示意图见图1。



图1 结构示意图

3 计量特性

3.1 示值误差

±3 μmol/mol 或 ±5%（满足其一即可）。

3.2 重复性

≤2%。

3.3 响应时间

≤120 s。

3.4 非被测组分干扰误差

水分及其它非被测组分干扰误差：不超过示值误差的两倍。

3.5 漂移

零点漂移：不超过±3%FS/1h；

量程漂移：不超过±3%FS/1h。

注：以上各项指标不用于符合性判定，仅作参考。

4 校准条件

4.1 环境条件

4.1.1 环境温度：（0~40）℃。

4.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

4.1.3 工作环境应无影响校准系统正常工作的机械振动、电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风并采取安全措施。

4.2 测量标准及其他设备

4.2.1 标准物质

国家有证气体标准物质，其相对扩展不确定度应不大于 2% ($k=2$)。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应满足上述要求。

4.2.2 零点气体

采用纯度为 99.999% 的氮气或合成空气（由纯度为 99.999% 的氮气和 99.999% 的氧气配制）。

4.2.3 电子秒表

最大允许误差不超过 ± 0.10 s/h。

4.2.4 流量计

测量范围： $(0\sim 2)$ L/min，准确度级别不低于 4.0 级。

4.2.5 加湿装置

湿度输出范围： $(5\sim 25)\%$ ，最大允许误差： $\pm 10\%$ （相对误差）。

4.2.6 气体稀释装置

流量最大允许误差： $\pm 1.0\%$ 。

注：用于非被测组分干扰误差检测。

4.2.7 减压阀和气体管路

应使用不与气体标准物质反应且无吸附的材质，如不锈钢阀和聚四氟乙烯管路。

5 校准项目和校准方法

按照说明书要求对分析仪进行预热，运行稳定后，按图 2 所示连接气路，调整零点及量程点。分析仪满量程为实际使用时的量程。

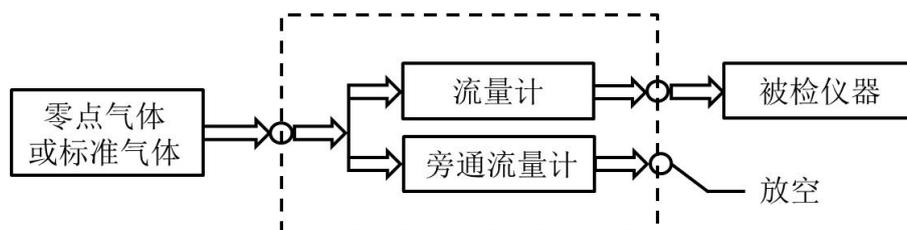


图 2 分析仪气路连接示意图

5.1 示值误差

分别通入浓度约为满量程 20%、50%、80% 的气体标准物质，记录分析仪稳定示值。同一浓度点重复测量 3 次，取算术平均值 \bar{C} 。按公式 (1) 或公式 (2) 计算分析仪各校准点的绝对示值误差或相对示值误差。

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

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

式中：

ΔC — 示值误差，%或 $\mu\text{mol/mol}$ ；

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

C_s — 通入分析仪气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

5.2 重复性

通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质，记录分析仪稳定示值 C_i 。撤去气体标准物质，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。重复性以单次测量的相对标准偏差来表示。按公式 (3) 计算重复性。

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

式中：

S_r — 相对标准偏差；

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

C_i — 分析仪示值， $\mu\text{mol/mol}$ ；

n — 测量次数， $n = 6$ 。

5.3 响应时间

从分析仪进气口通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质，记录分析仪稳定初值，然

后通入零点气体，让分析仪回到零点。再通入上述气体标准物质，同时启动秒表，待示值升至上述稳定初值的 90% 时，停止秒表，记下秒表显示的时间。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分析仪的响应时间。

5.4 非被测组分干扰误差

5.4.1 水分干扰误差

通入浓度约为分析仪满量程 50% 的 SO_2 标准气体。记录分析仪稳定后的示值 C_{w0} ，停止通气，让分析仪回到零点。再通入上述标准气体和水分的混合气体（水分含量约 20%），记录分析仪稳定后的示值 C_{wi} ，停止通气；重复上述步骤 3 次。也可根据需要选择特定测量气体种类、浓度及湿度。

按公式（4）或公式（5）计算分析仪的水分干扰误差 Δ_{wi} ，取 3 次测量绝对值最大的 Δ_{wi} 作为分析仪的水分干扰误差。

$$\Delta_{wi} = \frac{C_{wi} - C_{w0}}{C_{w0}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\Delta_{wi} = C_{wi} - C_{w0} \quad (5)$$

式中：

Δ_{wi} — 水分干扰误差，% 或 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

C_{wi} — 干扰后分析仪示值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ ；

C_{w0} — 通入标准气体后，分析仪的稳定初值， $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

5.4.2 非被测组分（不包含水分）引起的干扰误差

以表 1 中的组合 1 为例，首先通入被测标准气体，记录分析仪稳定后的示值 C_{d0} ，停止通气，让分析仪回到零点；再通入被测气体和干扰气体的混合气体，记录分析仪稳定后的示值 C_{di} ，停止通气；重复上述步骤 3 次。按公式（6）或公式（7）计算分析仪的非被测组分（不包含水分）干扰误差 Δ_{di} ，取 3 次测量绝对值最大的 Δ_{di} 作为分析仪的非被测组分（不包含水分）干扰误差。

表 1 推荐了五种被测气体和常见干扰气体的种类及浓度组合，可根据需要选择一种或

多种组合，也可根据用户选择其他干扰气体组分及浓度进行干扰误差的校准。

表 1 被测气体及干扰气体（推荐）

组合	被测气体	被测气体浓度 μmol/mol	干扰气体	干扰气体浓度 μmol/mol
1	CO	200	NO	100
2	CO	200	CO ₂	100000
3	SO ₂	40	CH ₄	500
4	NO	100	CO	1000
5	NO ₂	100	NH ₃	100

按公式（6）或公式（7）计算分析仪的干扰误差 Δ_{di} ，取 3 次测量绝对值最大的 Δ_{di} 作为分析仪的干扰误差。

$$\Delta_{di} = \frac{C_{di} - C_{d0}}{C_{d0}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\Delta_{di} = C_{di} - C_{d0} \quad (7)$$

式中：

Δ_{di} — 干扰误差，%或μmol/mol；

C_{di} — 干扰后分析仪示值，μmol/mol；

C_{d0} — 通入标准气体后，分析仪的稳定初值，μmol/mol。

5.5 漂移

记录分析仪稳定零点初值 C_{z0} ，然后通入浓度约为满量程 80% 的气体标准物质，记录分析仪稳定示值 C_{s0} 。让分析仪连续运行 1 h，每间隔 15 min 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} 。按公式（8）计算零点漂移，取绝对值最大的 ΔZ_i ，为分析仪的零点漂移。

$$\Delta Z_i = \frac{C_{zi} - C_{z0}}{R} \times 100\% \quad (8)$$

按式 (9) 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。

$$\Delta S_i = \frac{(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})}{R} \times 100\% \quad (9)$$

式中:

ΔZ_i —第 i 次测量的仪器零点漂移;

ΔS_i —第 i 次测量的仪器量程漂移;

R —分析仪的测量上限, $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。

6 校准结果表达

校准结果应反映在校准证书或校准报告上, 校准证书或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受日期;
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时, 应对抽样程序进行说明;
- i) 对校准所依据的技术规范的标识, 包括名称及编号;
- 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

建议分析仪复校时间间隔为 1 年。使用单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

附录 A

校准原始记录 (参考) 格式

委托单号 _____ 证书编号 _____

送检单位 _____ 校准地点 _____

仪器名称 _____ 型 号 _____

制造厂商 _____ 编 号 _____

1. 环境条件:

温度 _____ °C 湿度 _____ %RH 大气压 _____ hPa 其他 _____

2. 校准使用的主要计量器具

标准器名称	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
依据的技术文件:					

3. 示值误差

气体标准物质 名称、浓度	示值 $\mu\text{mol/mol}$				示值误差 ΔC %或 $\mu\text{mol/mol}$
	1	2	3	平均值	

4. 重复性

气体标准物 质名称、浓度	示值 $\mu\text{mol/mol}$						相对标准偏差 S_r
	1	2	3	4	5	6	

5. 响应时间

气体标准物质名称、浓度	响应时间 (s)			
	1	2	3	平均值

6. 水分干扰误差

气体标准物质名称、浓度	湿度	示值 $\mu\text{mol/mol}$				干扰误差 Δ_w %或 $\mu\text{mol/mol}$
		1	2	3	绝对值最大值	

7. 非被测组分（不包含水分）干扰误差

气体标准物质名称、浓度	干扰气体名称、浓度	示值 $\mu\text{mol/mol}$				干扰误差 Δ_d %或 $\mu\text{mol/mol}$
		1	2	3	绝对值最大值	

8. 漂移

时间					
零点值					
量程值					
零点漂移 ΔZ %FS/1h				量程漂移 ΔS %FS/1h	

本次示值误差校准结果的不确定度：_____

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

附录 B

校准证书 (内页) 参考格式

校准项目	校准结果			
示值误差	气体种类	标准值	测得值	示值误差
重复性	气体种类	重复性		
响应时间	气体种类	响应时间		
水分干扰误差	气体种类及浓度			
	水分含量			
	水分干扰误差			
非被测组分 (不包含水分) 干扰误差	被测气体种类及浓度	干扰气体种类及浓度	非被测组分 (不包含水分) 干扰误差	
	被测气体种类及浓度	干扰气体种类及浓度	非被测组分 (不包含水分) 干扰误差	
零点漂移	气体种类	零点漂移		
量程漂移	气体种类	量程漂移		

本次示值误差校准结果的不确定度: _____

附录 C

示值误差校准结果的测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按照本校准规范对分析仪进行校准。

C.1.2 环境条件：环境温度，22 °C；相对湿度，39%；大气压力，102.1 kPa。

C.1.3 测量标准：GBW(E)062764 氮中二氧化硫气体标准物质，相对扩展不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$ ($k=2$)。

C.1.4 被校分析仪：便携式傅里叶变换红外气体分析仪。测量范围： SO_2 , (0~200) $\mu\text{mol/mol}$ 。

C.2 测量模型

示值误差测量模型：

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

式中：

ΔC — 示值误差，%或 $\mu\text{mol/mol}$ ；

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

C_s — 通入分析仪气体标准物质的浓度值， $\mu\text{mol/mol}$ 。

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、人员操作和被校分析仪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 $u(C_s)$ 的评定

采用的二氧化硫气体标准物质，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 $u(C_s)$ 为：

$$u(C_s) = \frac{C_s \times 2\%}{2}$$

对于量程 200 $\mu\text{mol/mol}$ 的仪器:

校准点 40.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s) = 0.40 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 100.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s) = 1.00 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 160.0 $\mu\text{mol/mol}$: $u(C_s) = 1.60 \mu\text{mol/mol}$ 。

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

分析仪依次通入浓度为 40.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、100.0 $\mu\text{mol/mol}$ 、160.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的氮中二氧化硫气体标准物质, 重复测量 10 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 $\mu\text{mol/mol}$	分析仪示值($\mu\text{mol/mol}$)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
40.0	40.08	40.21	39.82	40.17	39.94	40.03	40.32	40.64	40.22	40.37
100.0	99.37	98.50	98.29	99.68	99.53	99.82	98.93	99.21	98.96	99.42
160.0	156.99	156.92	157.47	156.99	155.99	156.32	156.47	156.39	156.55	156.79

各校准点分别按下式计算实验标准偏差 s 为:

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

各校准点相应的相对标准不确定度 $u(\bar{C})$ 为:

$$u(\bar{C}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}}$$

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 $n=3$ 。

各校准点的实验标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{C})$ 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 $\mu\text{mol/mol}$	平均值 $\mu\text{mol/mol}$	s $\mu\text{mol/mol}$	$u(\bar{C})$ $\mu\text{mol/mol}$
40.0	40.17	0.23	0.13
100.0	99.25	0.50	0.29
160.0	156.99	0.43	0.25

C.5 合成标准不确定度

C.5.1 合成标准不确定度计算公式

因各输入量间不相关，则合成标准不确定度为：

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

灵敏系数：

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

则：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{u^2(\bar{C}) + u^2(C_s)} \quad (\text{C.3})$$

C.5.2 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 $\mu\text{mol/mol}$	标准不确定度分量符号	标准不确定度值 $\mu\text{mol/mol}$
气体标准物质定值引入的标准不确定度	40.0	$u(C_s)$	0.40
	100.0		1.00
	160.0		1.60
测量重复性引入的标准不确定度	40.0	$u(\bar{C})$	0.13
	100.0		0.29
	160.0		0.25

C.5.3 合成标准不确定度计算

各校准点的相对合成标准不确定度 u_c 按式 (C.3) 计算结果如下：

校准点 40.05 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = \sqrt{(0.40\%)^2 + (0.13\%)^2} = 0.43 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 100.05 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = \sqrt{(1.00\%)^2 + (0.29\%)^2} = 1.1 \mu\text{mol/mol}$;

校准点 160.05 $\mu\text{mol/mol}$: $u_c = \sqrt{(1.60\%)^2 + (0.25\%)^2} = 1.7 \mu\text{mol/mol}$ 。

C.6 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$, 则各校准点示值误差的相对扩展不确定度为:

$$U = k \times u_c(\Delta C)$$

校准点 40.05 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 0.86 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 100.05 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 2.2 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$;

校准点 160.05 $\mu\text{mol/mol}$: $U = 3.4 \mu\text{mol/mol}$, $k=2$ 。
