

目 录

引 言	II
1 范围	3
2 引用文件	3
3 术语	3
4 概述	3
5 计量特性	4
5.1 傅立叶变换红外光谱仪的计量特性	4
5.2 分析仪气体浓度测量的计量特性	5
6 校准条件	5
6.1 环境条件	5
6.2 校准用标准器及其它设备	5
6.3 其他条件要求	6
7 校准项目和校准方法	7
7.1 波数示值误差与波数重复性	7
7.2 光谱分辨率	7
7.3 100%线的平直度	8
7.4 噪声	9
7.5 浓度测量的示值误差及重复性	9
7.6 浓度测量的零点漂移和量程漂移	10
7.7 浓度测量的检出限	10
8 校准结果表达	11
9 复校时间间隔	11
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	12
附录 B 选择气体标准物质的分类参考表	14
附录 C 等效浓度配制方法及要求	15
附录 D 聚苯乙烯标准物质参数	17
附录 E 示值误差不确定度评定示例	18
附录 F 傅立叶红外多组分气体分析仪记录格式	21
附录 G 证书内页格式	24

Deleted: 4

Deleted: 6

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

Deleted: 3

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。

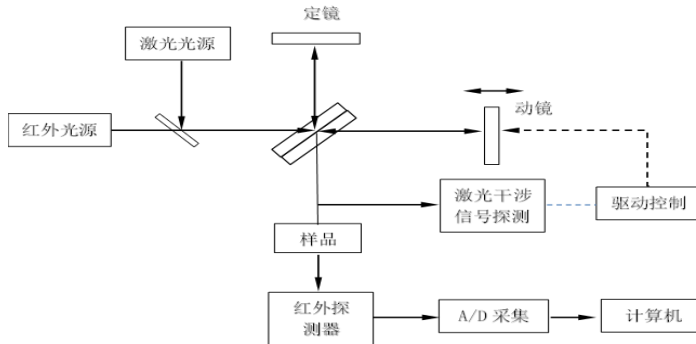


图 1 典型傅立叶红外光谱技术原理图

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%

Deleted: 技术指标

Deleted: 要求

注: 以上技术指标不作为合格性判定依据, 仅供参考。

Deleted: 3

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	$C_2H_4: \leq 1/k \mu\text{mol/mol}$ [$k=\text{实际光程(m)}/5(\text{m})$]	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
		$C_2H_4: \leq 10 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	被动遥测式
		$C_2H_4: \leq 5 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	地基遥测式
		$C_2H_4: \leq 5 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$	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。			

Deleted: 技术指标项目

Deleted: 要求

Formatted: Font color: Auto

Deleted: 相对误差:

Deleted: 相对误差:

Formatted: Centered

Formatted: Centered

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。

Deleted: B

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 3。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。

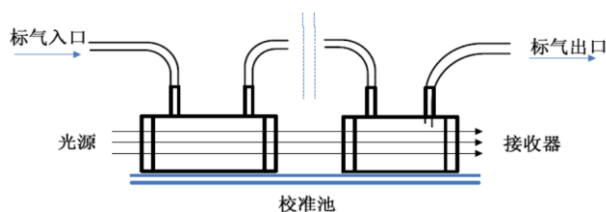


图 2 校准样池的单元结构示意图

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。

$$\Delta_{\nu} = \bar{\nu} - \nu \quad (1)$$

$$\delta_{\nu} = \nu_{\max} - \nu_{\min} \quad (2)$$

式中: Δ_{ν} —— 波数示值误差, cm^{-1} ;

δ_{ν} —— 波数重复性, cm^{-1} ;

$\bar{\nu}$ —— 波数测量平均值, cm^{-1} ;

ν —— 波数标准值, cm^{-1} ;

ν_{\max} —— 波数测量最大值, cm^{-1} ;

ν_{\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_{ν} 绝对值最大值为波数示值误差。按公式 (2) 计算重复性, 取 δ_{ν} 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 cm^{-1} ~ 1700 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。

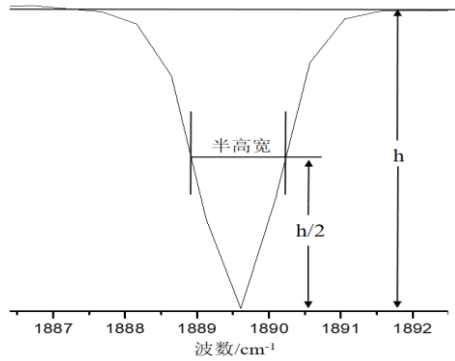


图3 半高宽

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，%。

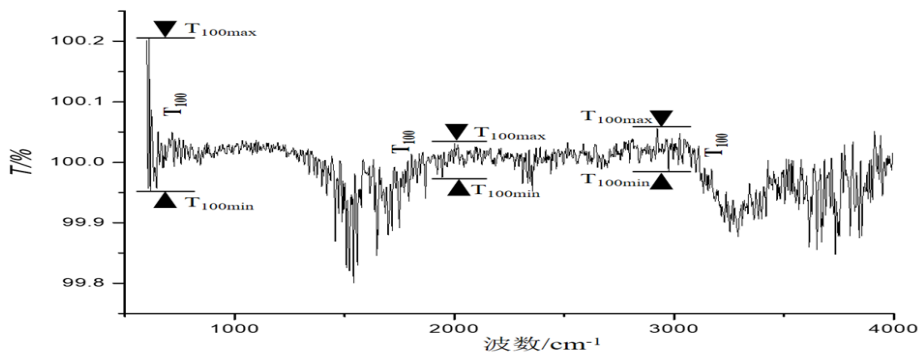


图4 100%线的平直度

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, %。

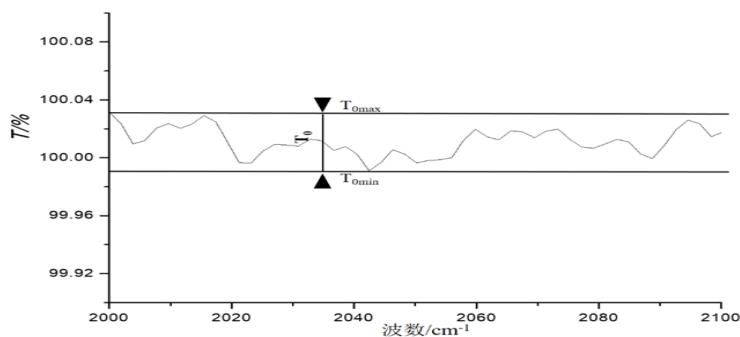


图 5 噪声

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。

$$R_m = \frac{\bar{C}_m - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

$$S_{rm} = \frac{1}{C_m} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{im} - \bar{C}_m)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

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);

\bar{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/m³)。

S_m —— 某组分的重复性, %;

C_{im} —— 某组分第 i 次测量值, $\mu\text{mol/mol}$ (nmol/mol, $\mu\text{mol/mol} \cdot \text{m}$, mg/m³);

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/m³)。

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 C₂H₄ 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/m³);

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/m³)。

\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/m³)。

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。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/638001012123007002>