

中华人民共和国国家计量技术规范

**JJF XXXX-XXXX**

可调谐半导体激光吸收光谱法

一氧化碳、二氧化碳分析仪校准规范

**Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy—Calibration Specification**

**for Carbon monoxide, Carbon dioxide Analyzers**

**（征求意见稿）**

202X-XX-XX发布202X-XX-XX实施

国家市场监督管理总局 发 布

|  |  |
| --- | --- |
| 可调谐半导体激光吸收光谱法 一氧化碳、二氧化碳分析仪校准规范  JJFXXXX**—**202X  Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy—Calibration Specification  for Carbon monoxide, Carbon dioxide Analyzers | **JJF XXXX-XXXX XXXXXX-XXXX** |

归口单位: 全国碳达峰碳中和计量技术委员会碳排放量计量分技术委员会

主要起草单位:

参加起草单位:

本规范委托全国碳达峰碳中和计量技术委员会碳排放量计量分技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

目 录

[引 言 II](#_Toc325586132)

[1 范围 1](#_Toc1362809615)

[2 引用文件 1](#_Toc1104225690)

[3 术语和计量单位 1](#_Toc1629049297)

[3.1 术语和定义 1](#_Toc769632655)

[3.2 计量单位 2](#_Toc791899743)

[4 概述 2](#_Toc1473196118)

[5 计量特性 2](#_Toc2080908202)

[6 校准条件 2](#_Toc1676495663)

[6.1 环境条件 2](#_Toc626286154)

[6.2 测量标准及其他设备 2](#_Toc1778432797)

[7 校准项目和校准方法 3](#_Toc1406986228)

[7.1 示值误差 3](#_Toc1852432864)

[7.2 重复性 4](#_Toc997734528)

[7.3 响应时间 4](#_Toc928065858)

[7.4 漂移 4](#_Toc433126034)

[7.5 水分干扰误差 5](#_Toc621310019)

[8 校准结果表达 5](#_Toc1413896812)

[附录A 校准原始记录格式 7](#_Toc298140861)

[附录B校准证书内页格式 9](#_Toc1400046758)

[附录C示值误差校准结果的不确定度评定示例 10](#_Toc1296547492)

引 言

本规范以JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF1071—2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》为基础性系列规范，主要参考GB/T 25476—2010《可调谐激光气体分析仪》、JJG 635—2011《一氧化碳、二氧化碳红外气体分析器检定规程》、JJG 1093—2013《矿用一氧化碳检测报警器检定规程》、JJG 915—2008《一氧化碳检测报警器》编制而成。

本规范为首次发布。

可调谐半导体激光吸收谱法

一氧化碳、二氧化碳分析仪校准规范

# 1 范围

本规范适用于采用可调谐半导体激光吸收光谱法测量一氧化碳、二氧化碳气体浓度的气体分析仪的校准。

# 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 25476—2010《可调谐激光气体分析仪》

GB/T 18403.1—2022《气体分析器性能表示 第1部分：总则》

JJG 635—2011《一氧化碳、二氧化碳红外气体分析器检定规程》

JJG 915—2008《一氧化碳检测报警器》

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于该规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

# 3 术语和计量单位

3.1 术语和定义

3.1.1 可调谐半导体激光吸收光谱技术 tuneable Diode Laser Absorption spectroscopy

通过改变半导体激光器工作电流或工作温度等参数调谐激光输出波长,扫描被气体得到某一条或一簇吸收谱线的吸收光谱,这里的吸收光谱包括了直接吸收光谱、波长调制光谱,频率调制光谱或腔增强吸收光谱等,通过分析该吸收光谱就可获得被测气体的浓度信息。

[来源：GB/T 25476—2010，3.1]

3.1.2 漂移 drift

对一给定的浓度值，在规定的时间间隔内，参比条件保持不变的情况下，且没有通过外部手段对仪器进行任何调整，仪器指示值的变化。

[来源：GB/T 18403.1—2022，3.5.10]

3.1.3 90%响应时间 90% response time

从被测特性值发生阶跃变化的瞬间起，到校准示值变化通过且保持在超过其稳态振幅值之差的90%所经过的时间。

[来源：GB/T 18403.1—2022，3.5.14]

3.2 计量单位

分析仪气体浓度的计量单位为体积百分比%vol，简化为%，或物质的量浓度umol/mol。

# 4 概述

可调谐半导体激光吸收光谱法一氧化碳、二氧化碳分析仪（简称“仪器”）利用分子对特定特征谱线的激光产生选择性吸收，通过精密测量激光穿过气体后的吸收强度变化，依据朗伯-比尔定律精确计算出被测气体浓度。仪器主要用于工业过程和固定污染源等场合烟气中的一氧化碳、二氧化碳浓度连续、实时监测。仪器主要由发射单元、接收单元和校准单元组成，按照测量方式可以分为抽取式（通过预处理系统泵吸采样测量）和原位式（无采样系统非接触直接测量）。

# 5 计量特性

表1 分析仪主要计量特性

|  |  |
| --- | --- |
| 校准项目 | 技术要求 |
| 示值误差 | ±2%FS |
| 重复性 | ±1% |
| 响应时间 | 原位式仪器：≤20s  抽取式仪器：≤60s |
| 漂移 | ±2%FS |
| 水分干扰误差 | ≤2%FS |

# 6 校准条件

6.1 环境条件

### 6.1.1 环境温度：（0～40）℃。

### 6.1.2 相对湿度：≤85%。

### 6.1.3 供电电源：AC（220±22）V，（50±1）Hz或DC（24±2.4）V。

### 6.1.4 其它：应无影响仪器正常工作的电磁场及检测精度的干扰气体。

6.2 测量标准及其他设备

### 6.2.1 气体标准物质

采用国家计量行政部门批准的有证氮中一氧化碳、氮中二氧化碳气体标准物质（以下简称“标准气体”），其相对扩展不确定度应不大于1%（*k*=2）。当采用气体稀释装置时，稀释后标准气体的相对扩展不确定度应满足上述要求。

### 6.2.2 零点气体

采用纯度不小于99.999%的高纯氮气。

### 6.2.3 流量计

准确度级别不低于4级；流量范围：（0～2）L/min，校准过程中仅用于控制气体流量。

### 6.2.4电子秒表

分度值不大于0.1s，MPE：±0.1s/d。

### 6.2.5减压阀和气路

对被测气体应无吸附及化学反应，例如：不锈钢或聚四氟乙烯材质。

# 7 校准项目和校准方法

按照仪器使用说明书要求对其进行预热，待仪器运行稳定后，按照图1所示连接各校准用设备。仪器满量程为实际使用时的量程，校准时通气的流量和浓度点参照仪器使用说明书。通入零点气体，待读数稳定后，调整仪器零点；再按照相同条件通入标准气体，待读数稳定后，调整仪器的示值与标准气体浓度值一致。

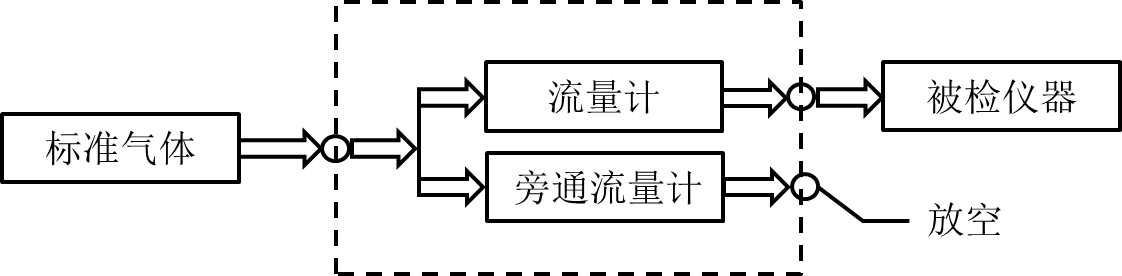


图1 仪器校准时与各检定设备连接示意图

## 7.1 示值误差

仪器零点稳定后，分别通入浓度约为满量程20%、50%、80%的标准气体，记录仪器稳定示值。相同浓度点重复测量3次，取算术平均值作为各点示值。按公式（1）计算仪器在各点的示值误差。

|  |  |
| --- | --- |
|  | （1） |

式中：

— 仪器示值的平均值，%（为校准点序号）；

— 标准气体的浓度值，%。

— 被检仪器的上限值（以下相同）。

取各点中绝对值最大的值作为仪器的示值误差结果。

## 7.2 重复性

仪器零点稳定后，首先通入浓度约为满量程50%的标准气体，记录仪器稳定示值，然后通入零点气。待仪器稳定后，再通入上述浓度的标准气体，上述步骤重复6次。重复性以单次测量的相对标准偏差来表示，按公式（2）进行计算仪器的重复性。

|  |  |
| --- | --- |
|  | （2） |

式中：

— 仪器6次示值的算术平均值，%；

— 仪器第次测量的示值，%；

— 测量次数，=6。

## 7.3 响应时间

仪器零点稳定后，通入浓度约为满量程50%的标准气体，记录仪器稳定值。然后通入零点气体，让仪器示值回到零点。再通入上述标准气体，同时启动秒表，待仪器示值达到上述稳定值的90%时，停止秒表，记下秒表显示的时间。重复上述步骤3次，取算术平均值作为仪器的响应时间。

## 7.4 漂移

仪器的漂移包括零点漂移和量程漂移。仪器零点稳定后，通入零点气体，记录仪器稳定示值，然后通入浓度为满量程80%的气体标准物质，记录仪器稳定示值。让仪器连续运行8h，每间隔2h重复上述步骤一次，同时记录仪器零点稳定示值和量程稳定示值。

按公式（3）计算仪器第次零点漂移：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （3） |

式中：

— 零点第次示值，%（以下同）；

— 零点初次示值，%（以下同）；

按公式（4）计算仪器第次量程漂移：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （4） |

式中：

**—通入标准气体后第次示值；

**—通入标准气体后初次示值。

取各次中绝对值最大的、作为仪器的零点漂移和量程漂移结果。

## 7.5 水分干扰误差

通入零点气，待仪器稳定后，记录仪器显示值，然后将零点气先经过水蒸气发生器再通人分析器内，记录读数。重复上述步骤3次（=1，2，3）。按式(5)计算水蒸气干扰误差，取绝对值最大的作为仪器的水蒸气干扰误差。

|  |  |
| --- | --- |
|  | （5） |

式中：

—— 第次通入加湿气体后仪器的示值，%；

—— 通入标准气体后仪器的示值，%。

取各次中绝对值最大的作为仪器的水分干扰误差结果。

# 8 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：

1. 标题，如“校准证书”或“校准报告”；
2. 实验室名称和地址；
3. 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
4. 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
5. 送校单位的名称和地址；
6. 被校对象的描述和明确标识；
7. 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；
8. 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；
9. 对校准所依据的技术规范的标识，包括名称及编号；
10. 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
11. 校准环境的描述；
12. 校准结果及测量不确定度的说明；
13. 对校准规范的偏离的说明；
14. 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；
15. 校准结果仅对被校对象有效的声明；
16. 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

分析仪经校准后出具校准证书，校准证书信息应符合JJF1071-2010中5.12的要求，校准证书内页格式参见附录C。分析仪示值误差测量不确定度评定的示例参见附录D。

# 9 复校时间间隔

仪器复校时间间隔建议一般不超过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、仪器本身质量等诸因素所决定的，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。

附录A

校准原始记录格式

委托单号\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_证书编号\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

送检单位\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_校准地点\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

仪器名称\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_仪器型号\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

制造厂商\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_仪器编号\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

环境条件：温度\_\_\_\_℃ 湿度\_\_\_\_%RH 其他\_\_\_\_

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 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

1. 示值误差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准气体浓度/% | | 仪器示值/% | | | | 示值误差  /%FS |
| 1 | 2 | 3 | 平均值/% |
| CO |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| CO2 |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

1. 重复性

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准气体浓度/% | | 仪器示值/% | | | | | | 平均值/% | 重复性  /% |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| CO |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| CO2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

1. 响应时间

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 测量次数 | | | | 平均值/s |
| 1 | | 2 | 3 |
| CO |  |  |  |  |
| CO2 |  |  |  |  |

1. 漂移

4.1 零点漂移

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准气体浓度/% | | 仪器示值/% | | | | | 零点漂移/%FS |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| CO |  |  |  |  |  |  |  |
| CO2 |  |  |  |  |  |  |  |

4.2 量程漂移

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准气体浓度/% | | 仪器示值/% | | | | | 零点漂移  /%FS |
| 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| CO |  |  |  |  |  |  |  |
| CO2 |  |  |  |  |  |  |  |

1. 水分干扰误差

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 标准气体浓度/% | | 通入标准气体后仪器示值/% | 通入加湿标气后仪器示值/% | | | 水分干扰误差  /FS% |
| 1 | 2 | 3 |  |
| CO |  |  |  |  |  |  |
| CO2 |  |  |  |  |  |  |

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

校准证书内页格式

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 校准项目 | 校准结果 | | | |
| 示值误差 | 标准值 | | 显示值 | 示值误差 |
| CO |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| CO2 |  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| 重复性 |  | | | |
| 响应时间 |  | | | |
| 零点漂移 |  | | | |
| 量程漂移 |  | | | |
| 水分干扰误差 |  | | | |

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：符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.3 测量标准：氮气中二氧化碳气体标准物质相对不确定度为*U*rel=1%。

C.1.4 被校仪器：可调谐半导体激光吸收谱法一氧化碳、二氧化碳分析仪。

C.2 不确定度评定分析

C.2.1 测量模型

示值误差测量模型：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （C.1） |

式中：

——示值误差，%FS；

——3次仪器显示值的算术平均值，%；

—— 标准气体的浓度值，%。

—— 被检仪器的满量程，%。

C.2.2 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有：

——氮中二氧化碳气体标准物质引入的不确定度；

——测量重复性引入的不确定度，包括：环境条件、人员操作、流量控制和被校仪器的变动性等各种随机因素。

C.2.3 标准不确定度评定

C.2.3.1 氮中二氧化碳气体标准物质不确定度引入的标准不确定度的评定

采用氮中二氧化碳气体标准物质，相对不确定度为1％，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为：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （C.2） |
| 校准点20%，；  校准点50%，；  校准点80%，； |  |

C.2.3.2 测量重复性引入的标准不确定度的评定

仪器依次通入浓度为20%、50%、80%的氮中二氧化碳气体标准物质，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/% | 仪器示值/% | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 20 | 20.01 | 20.03 | 20.03 | 20.04 | 20.05 | 20.06 | 20.07 | 20.07 | 20.08 | 20.08 |
| 50 | 50.04 | 50.05 | 50.07 | 50.08 | 50.09 | 50.09 | 50.11 | 50.12 | 50.13 | 50.13 |
| 80 | 80.15 | 80.15 | 80.15 | 80.16 | 80.17 | 80.17 | 80.17 | 80.17 | 80.18 | 80.19 |

各校准点分别按式（C.3）计算相对标准偏差，各校准点相应的相对标准不确定度按式（C.4）计算。

|  |  |
| --- | --- |
|  | （C.3） |
|  | （C.4） |

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=3。

各校准点的相对标准偏差与相对标准不确定度的计算结果见表C.2。

C.2 各校准点的实验标准偏差与标准不确定度的计算结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准值/% | /% | /% |
| 20 | 0.024 | 0.014 |
| 50 | 0.032 | 0.018 |
| 80 | 0.013 | 0.0078 |

C.2.4 合成标准不确定度的评定

C.2.4.1合成标准不确定度计算公式

由测量模型可知与之间互不相关，则：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （C.5） |

灵敏系数：

；



C.2.4.2 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.2。

表C.2标准不确定度分量一览表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 标准气体浓度/% | 气体标准物质定值引入的标准不确定度分量/% | 测量重复性引入的标准不确定度 |
| 20 | 0.10 | 0.014 |
| 50 | 0.25 | 0.018 |
| 80 | 0.40 | 0.0078 |

C.2.4.3 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按式按式（C.5）计算结果如下：

校准点20%： ；

校准点50%：；

校准点80%：

C.2.5 扩展不确定度

取包含因子*k*=2，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式（C.6）计算：

|  |  |
| --- | --- |
|  | （C.6） |

校准点20%：；

校准点50%：；

校准点80%：。

JJF XXXX-XXXX