

天津市地方计量技术规范

JJF (津) XXX—2026

高频气体分析仪校准规范

Calibration Specification for High-speed Gas Analyzers

(报批稿)

2026-XX-XX 发布

2026-XX-XX 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

高频气体分析仪校准规范

Calibration Specification for High-speed
Gas Analyzers

JJF(津) XXX—2026

归口单位：天津市市场监督管理委员会

主要起草单位：天津市计量监督检测科学研究院

参加起草单位：中环天仪（天津）气象仪器有限公司

本规范委托天津市计量监督检测科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

李 君（天津市计量监督检测科学研究院）

刘广荔（天津市计量监督检测科学研究院）

李 鑫（天津市计量监督检测科学研究院）

参加起草人：

李红亮（天津市计量监督检测科学研究院）

付 迪（天津市计量监督检测科学研究院）

马 强（中环天仪（天津）气象仪器有限公司）

甘景霖（中环天仪（天津）气象仪器有限公司）

林弘扬（中环天仪（天津）气象仪器有限公司）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(2)
5 校准条件	(2)
6 校准项目和校准方法	(3)
6.1 分析仪的调整	(3)
6.2 示值误差	(3)
6.3 重复性	(4)
6.4 漂移	(4)
6.5 水蒸气干扰误差	(5)
7 校准结果表达	(6)
8 复校时间间隔	(6)
附录 A 水的露点与摩尔分数换算	(7)
附录 B 水的饱和蒸气压	(9)
附录 C 校准记录推荐格式	(11)
附录 D 校准结果内页推荐格式	(12)
附录 E 示值误差的不确定度评定示例	(13)

引 言

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》、JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

在本规范制定过程参考了 GB/T 25930—2010《红外线气体分析仪 试验方法》、BS 1339-1:2002 湿度.术语、定义和公式部分内容。

本规范为首次发布。

高频气体分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于基于非色散红外吸收法原理，快速测量空气中二氧化碳（CO₂）、水（H₂O）气体浓度的闭路式高频气体分析仪（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：

GB/T 25930—2010 红外线气体分析器 试验方法

BS 1339-1:2002 湿度.术语、定义和公式

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；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 概述

分析仪的工作原理是待测气体经气路单元过滤进入检测气室，目标气体分子（CO₂、H₂O）对特定波长的红外辐射产生选择性吸收，红外传感器将接收到的辐射衰减信号转化为电信号，同时检测单元实时监测温度、压力信号，经数据处理单元整合、传输，并根据算法模型计算得到气体浓度。

分析仪主要由气路单元、检测单元、数据处理及显示单元组成，其结构示意图见图 1。

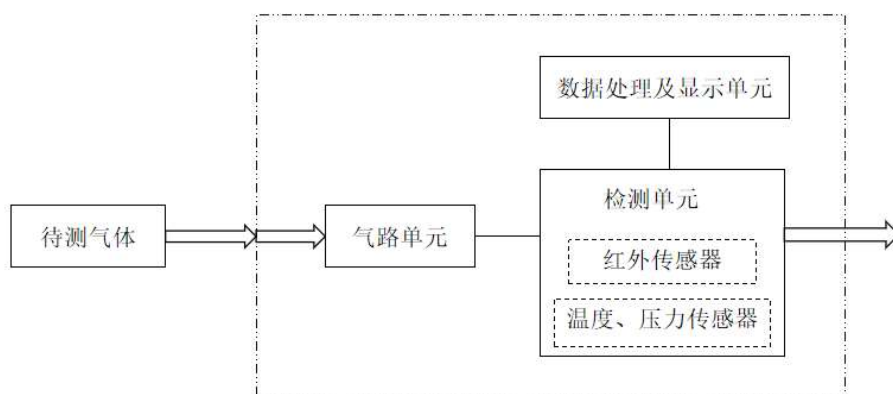


图 1 分析仪结构示意图

4 计量特性

分析仪的计量特性见表 1。

表 1 分析仪计量特性

计量特性		技术要求	
		CO ₂	H ₂ O
示值误差		±5%	±10%
重复性		≤1%	≤2%
漂移	零点漂移	±1%FS	±1%FS
	量程漂移	±2%FS	±3%FS
水蒸气干扰误差		±2%FS	/

注：以上指标不适用于合格性判别，仅供参考。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 温度：（20～30）℃。

5.1.2 相对湿度：≤85%。

5.1.3 工作环境应无影响分析仪正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风并采取安全措施。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 气体标准物质

空气中二氧化碳气体标准物质：应采用国家有证标准物质，相对扩展不确定度不大于 1.5%， $k=2$ 。当使用动态配气装置时，稀释后的标准气体应满足上述不确定度要求。

5.2.2 零点气体

合成空气（由 99.999%的氮气和 99.999%的氧气配制）。

5.2.3 湿度发生器

温控范围（5～40）℃，湿度发生范围（10～95）%RH，均匀度不大于 1%RH，波动性不超过±1%RH。

5.2.4 精密露点仪

露点范围（-20～40）℃，最大允许误差不超过±0.15℃。

5.2.5 气压表

压力范围（800～1060）hPa，最大允许误差不超过±2.5 hPa。

5.2.6 流量控制器

流量控制器由校准用流量计和旁通流量计组成，如图 2 所示。流量计范围不小于 500 mL/min，准确度不低于 4.0 级。

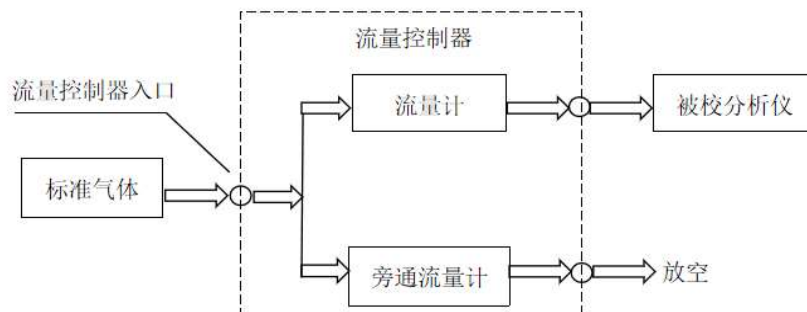


图 2 流量控制器

5.2.7 减压阀和气体管路

应使用不与标准气体反应且不易吸附的材质，如不锈钢阀或聚四氟乙烯管路。

6 校准项目和校准方法

6.1 分析仪的调整

按照说明书的要求对分析仪进行预热稳定以及零点和示值的调整。

校准 CO_2 时，按图 2 所示连接标准气体、流量控制器和被校分析仪，并按照说明书的要求控制气体流量。 H_2O 校准气路如图 3 所示，校准前应使用零点气体吹扫管路。

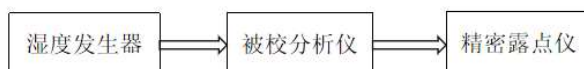


图 3 H_2O 校准气路连接示意图

6.2 示值误差

6.2.1 CO_2 示值误差

向被校分析仪依次通入浓度约为量程上限值 20%、50%和 80%的标准气体。待读数稳定后，记录 CO_2 示值 A_i 。重复测量 3 次。

6.2.2 H_2O 示值误差

调节湿度发生器产生露点温度为 1°C 、 10°C 、 20°C 的湿空气，按照从低到高的顺序通入被校分析仪，待读数稳定后，记录大气压 p_a 及露点仪测得值 T_d ，根据规范附录 A 计算湿空气中水蒸气组分摩尔分数 A_s ，同时记录 H_2O 示值 A_i 。重复测量 3 次。

6.2.3 计算公式

按式 (1) 计算各点示值误差 δA 。

$$\delta A = \frac{\bar{A} - A_s}{A_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

δA ——示值误差, %;

$\bar{A}$ ——3 次测量示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ;

A_s ——标准气体的标准值或水蒸气的摩尔分数, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol 。

6.3 重复性

6.3.1 CO₂ 重复性

通入零点气体使分析仪回零。待示值稳定后, 将浓度约为满量程 50% 的标准气体通入被校分析仪, 读数稳定后记录 CO₂ 示值 A_i 。重复测量 6 次。

6.3.2 H₂O 重复性

调节湿度发生器使其产生露点温度为 10℃ 的湿空气通入被校分析仪, 读数稳定后记录 H₂O 示值 A_i 。重复测量 6 次。

6.3.3 计算公式

重复性以单次测量的相对标准偏差来表示。按公式 (2) 分别计算重复性 s_r 。

$$s_r = \frac{1}{\bar{A}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (A_i - \bar{A})^2}{5}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

s_r ——重复性, %;

A_i ——第 i 次测量示值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ;

$\bar{A}$ ——6 次测量示值的算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol 。

6.4 漂移

6.4.1 CO₂ 漂移

向被校分析仪通入零点气体, 记录稳定后的示值 A_{z0} 。通入浓度为满量程 80% 的标准气体, 待读数稳定后记录示值 A_{s0} , 撤去标准气体。分析仪保持连续运行 6h, 每间隔 1h 重复上述步骤 1 次, 分别记录通入零点气体后的示值 A_{zi} 及通入浓度约为满量程 80% 标准气体后的示值 A_{si} 。

6.4.2 H₂O 漂移

向被校分析仪通入零点气体，记录稳定后的示值 A_{z0} 。调节湿度发生器使其产生露点为 20℃ 的湿空气并通入被校分析仪，待读数稳定后记录示值 A_{s0} ，撤去湿度发生器。保持连续运行 6h，每间隔 1h 重复上述步骤 1 次，分别记录通入零点气体后的示值 A_{zi} 及通入湿空气后的示值 A_{si} 。

6.4.3 计算公式

按公式 (3) 计算零点漂移 Δ_{zi} ，取绝对值最大的 Δ_{zi} 作为零点漂移。

$$\Delta_{zi} = \frac{A_{zi} - A_{z0}}{R} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

Δ_{zi} ——零点漂移，%FS；

A_{zi} ——第 i 次零点测量示值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ；

A_{z0} ——零点读数初始值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ；

R ——测量范围上限值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol 。

按公式 (4) 计算量程漂移 Δ_{si} ，取绝对值最大的 Δ_{si} 作为量程漂移。

$$\Delta_{si} = \frac{(A_{si} - A_{zi}) - (A_{s0} - A_{z0})}{R} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

Δ_{si} ——量程漂移，%FS；

A_{si} ——第 i 次通入标准气体或湿空气后测量示值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ；

A_{zi} ——第 i 次零点测量示值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ；

A_{s0} ——通入标准气体或湿空气后初始值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ；

A_{z0} ——零点读数初始值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ；

R ——测量范围上限值， $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol 。

6.5 水蒸气干扰误差

通入零点气体，待读数稳定后记录 CO₂ 示值 A_0 。然后调节湿度发生器使其产生露点约为 20℃ 的湿空气，读数稳定后记录 CO₂ 示值 A_{wi} ，重复上述步骤 3 次。按式 (5) 计算水蒸气干扰误差，取绝对值最大的 Δ_{wi} 作为分析仪的水蒸气干扰误差 Δ_w 。

$$\Delta_{wi} = \frac{A_{wi} - A_0}{R} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

Δ_{wi} ——水蒸气干扰误差, %FS;

A_{wi} ——第 i 次通入湿空气后 CO_2 测量示值, $\mu\text{mol/mol}$;

A_0 ——通入零点气体后 CO_2 测量示值, $\mu\text{mol/mol}$;

R —— CO_2 测量范围上限值, $\mu\text{mol/mol}$ 。

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息:

- 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);
- d) 校准证书编号、页码及总页数的标识;
- e) 客户单位名称和地址;
- f) 被校对象的描述和明确标识;
- g) 校准单位校准专用章;
- h) 进行校准的日期;
- i) 校准所依据的技术规范的标识, 包括名称和代号;
- j) 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) 对校准规范偏离的说明(如果有);
- n) “校准证书”的签发人员的签名或等效标识;
- o) 校准结果仅对被校仪器有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制校准证书的声明。

8 复校时间间隔

复校时间间隔的长短由分析仪的使用情况、使用者、分析仪本身质量等诸因素所决定, 送校单位可根据使用情况自主决定复校时间间隔, 建议不超过 1 年。如果对分析仪的测量数据有怀疑, 或更换主要部件及维修后, 应对分析仪重新校准。

附录 A

水的露点与摩尔分数换算

根据理想气体状态方程，对于混合气体整体：

$$pV = nRT \quad (\text{A.1})$$

式中：

p ——混合气体总压力，Pa；

V ——混合气体总体积， m^3 ；

n ——混合气体物质的量总数，mol；

R ——通用气体常数，取 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

T ——热力学温度，K。

对于混合气体中的某一气体组分：

$$p_i V = n_i RT \quad (\text{A.2})$$

式中：

p_i ——气体组分 i 的分压，Pa；

V ——混合气体总体积， m^3 ；

n_i ——气体组分 i 物质的量，mol；

R ——通用气体常数，取 $8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ；

T ——热力学温度，K。

按公式 (A.1) (A.2) 计算得到水蒸气的摩尔分数：

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} \quad (\text{A.3})$$

式中：

x_i ——混合气体中水蒸气的摩尔分数，mmol/mol；

n_i ——气体组分 i 物质的量，mol；

n ——混合气体物质的量总数，mol；

p_i ——气体组分 i 的分压，Pa；

p ——混合气体总压力，Pa。

常温常压下，将混合气体中水蒸气分压 p_i 近似等于水的饱和蒸气压 $p_s(T_d)$ ，混合气体总压力 p 等于当前大气压 p_a ，因此根据式 (A.3) 得出：

$$x_i = \frac{p_s(T_d)}{p_a} \times 10^3 \quad (\text{A.4})$$

式中:

x_i ——混合气体中水蒸气的摩尔分数, mmol/mol;

$p_s(T_d)$ ——露点温度下水的饱和蒸气压, Pa;

p_a ——大气压, Pa。

附录 B

水的饱和蒸气压

温度 ℃	Pa									
	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	611.213	615.669	620.154	624.668	629.210	633.783	638.384	643.015	647.676	652.367
1	657.088	661.839	666.621	671.433	676.276	681.149	686.054	690.990	695.958	700.957
2	705.988	711.051	716.146	721.273	726.433	731.625	736.850	742.108	747.399	752.724
3	758.082	763.474	768.900	774.360	779.854	785.383	790.846	796.544	802.177	807.846
4	813.549	819.289	825.064	830.875	836.722	842.605	848.525	854.482	860.476	866.507
5	872.575	878.681	884.824	891.005	897.225	903.482	909.779	916.114	922.488	928.901
6	935.353	941.845	948.377	954.948	961.560	968.212	974.905	981.639	988.414	995.229
7	1002.087	1008.986	1015.927	1022.910	1029.935	1037.003	1044.113	1051.267	1058.464	1065.704
8	1072.988	1080.315	1087.687	1095.103	1102.564	1110.070	1117.620	1125.216	1132.857	1140.544
9	1148.277	1156.056	1163.881	1171.753	1179.672	1187.638	1195.652	1203.713	1211.822	1219.979
10	1228.184	1236.438	1244.740	1253.092	1261.493	1269.944	1278.444	1286.995	1295.596	1304.247
11	1312.949	1321.702	1330.507	1339.363	1348.271	1357.231	1366.244	1375.309	1384.427	1393.598
12	1402.822	1412.101	1421.433	1430.819	1440.260	1449.755	1459.306	1468.912	1478.573	1488.290
13	1498.064	1507.893	1517.780	1527.723	1537.724	1547.782	1557.897	1568.071	1578.304	1588.594
14	1598.944	1609.353	1619.821	1630.350	1640.938	1651.586	1662.296	1673.066	1683.897	1694.790
15	1705.745	1716.762	1727.841	1738.983	1750.188	1761.457	1772.789	1784.185	1795.645	1807.169
16	1818.759	1830.414	1842.134	1853.920	1865.772	1877.691	1889.676	1901.728	1913.848	1926.035
17	1938.291	1950.615	1963.007	1975.468	1987.999	2000.599	2012.269	2026.010	2038.821	2051.703
18	2064.657	2077.681	2090.778	2103.948	2117.189	2130.504	2143.892	2157.354	2170.890	2184.500
19	2198.184	2211.944	2225.779	2239.690	2253.677	2267.740	2281.880	2296.097	2310.392	2324.764
20	2339.215	2353.744	2368.352	2383.039	2397.807	2412.654	2427.581	2442.589	2457.678	2472.849
21	2488.102	2503.436	2518.854	2534.354	2549.938	2565.506	2581.357	2597.193	2613.113	2629.120
22	2645.211	2661.389	2677.653	2694.004	2710.442	2726.968	2743.582	2760.284	2777.074	2793.954
23	2810.924	2827.983	2845.133	2862.374	2879.705	2897.129	2914.644	2932.252	2949.852	2967.746
24	2985.633	3003.614	3021.690	3039.861	3058.127	3076.488	3094.946	3113.500	3132.152	3150.900
25	3169.747	3188.692	3207.735	3226.878	3246.120	3265.462	3284.904	3304.448	3324.092	3343.839
26	3363.687	3383.639	3403.693	3423.851	3444.113	3464.479	3484.950	3505.526	3526.209	3546.997
27	3567.892	3588.894	3610.004	3631.222	3652.548	3673.984	3695.529	3717.184	3738.949	3760.825
28	3782.813	3804.912	3827.124	3849.448	3871.886	3894.437	3917.103	3939.883	3962.778	3985.790
29	4008.917	4032.161	4055.522	4079.001	4102.598	4126.313	4150.148	4174.102	4198.177	4222.372
30	4246.688	4271.126	4295.686	4320.369	4345.175	4370.105	4395.159	4420.337	4445.641	4471.071
31	4496.626	4522.309	4548.119	4574.057	4600.123	4626.319	4652.643	4679.098	4705.683	4732.399
32	4759.247	4786.227	4813.340	4840.586	4867.965	4895.479	4923.128	4950.912	4978.833	5006.890
33	5035.083	5063.415	5091.885	5120.493	5149.241	5178.129	5207.157	5236.326	5265.637	5295.090
34	5324.685	5354.424	5384.307	5414.331	5444.507	5474.825	5505.289	5535.900	5566.659	5597.565
35	5628.620	5659.824	5691.178	5722.683	5754.338	5786.145	5818.104	5850.216	5882.481	5914.900

表 (续)

Pa

温度 ℃	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
36	5947.474	5981.203	6013.087	6046.129	6079.327	6112.683	6146.197	6179.870	6213.703	6247.696
37	6281.849	6316.164	6350.642	6385.281	6420.085	6455.052	6490.184	6525.481	6560.911	6596.573
38	6632.370	6668.334	6704.467	6740.769	6777.241	6813.884	6850.697	6887.682	6924.840	6962.171
39	6999.676	7037.355	7075.209	7113.239	7151.445	7189.829	7228.390	7267.130	7306.049	7345.148
40	7384.427	7423.888	7463.531	7503.356	7543.356	7583.558	7623.935	7664.498	7705.247	7746.182

注：根据 IAPWS (The International Association for the Properties of Water and steam) 参照 90 国际温标 (ITS-90) 于 1997 年发布的方程式进行计算： $\beta^2 \varphi^2 + n_1 \beta^2 \varphi + n_2 \beta^2 + n_3 \beta \varphi^2 + n_4 \beta \varphi + n_5 \beta + n_6 \varphi^2 + n_7 \varphi + n_8 = 0$

附录 C

校准记录推荐格式

委托单位: _____

原始记录编号: _____ 证书编号: _____

仪器名称: _____ 仪器型号: _____

生产厂家: _____ 出厂编号: _____

校准使用的标准器和装置: _____

环境温度: _____ 相对湿度: _____ 气压: _____

校准地点: _____ 校准依据: _____

校准人员: _____ 核验人员: _____

1. 示值误差

待测 气体	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	测量值($\mu\text{mol/mol}$)				示值误差 (%)	扩展不确定度 $U(k=2)$
		1	2	3	平均值		
CO ₂							

待测 气体	露点温度 ($^{\circ}\text{C}$)	饱和蒸气 压 (Pa)	大气压 (Pa)	水蒸气摩尔分数 (mmol/mol)	测量值(mmol/mol)				示值误差 (%)	扩展不确定度 $U(k=2)$
					1	2	3	平均值		
H ₂ O										

2. 重复性

待测 气体	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	测量值($\mu\text{mol/mol}$)							重复性 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	
CO ₂									

待测 气体	水蒸气 摩尔分数 (mmol/mol)	测量值(mmol/mol)							重复性 (%)
		1	2	3	4	5	6	平均值	
H ₂ O									

3. 漂移

待测 气体	量程 ($\mu\text{mol/mol}$)	时间	测量值($\mu\text{mol/mol}$)							零点漂移 (%FS)	量程漂移 (%FS)
			0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h		
CO ₂		A_{zi}									
		A_{si}									

待测 气体	量程 (mmol/mol)	时间	测量值(mmol/mol)							零点漂移 (%FS)	量程漂移 (%FS)
			0h	1h	2h	3h	4h	5h	6h		
H ₂ O		A_{zi}									
		A_{si}									

4. 水蒸气干扰误差

量程 ($\mu\text{mol/mol}$)	测量值($\mu\text{mol/mol}$)				干扰误差 (%FS)
	A_0	A_{w1}	A_{w2}	A_{w3}	

附录 D

校准结果内页推荐格式

1、示值误差

气体	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	示值误差 (%)	扩展不确定度 ($k=2$)
CO ₂			
气体	水蒸气摩尔分数 (mmol/mol)	示值误差 (%)	扩展不确定度 ($k=2$)
H ₂ O			

2、重复性

气体	重复性 (%)
CO ₂	
H ₂ O	

3、漂移

气体	零点漂移 (%FS)	量程漂移 (%FS)
CO ₂		
H ₂ O		

4、水蒸气干扰误差 (%FS) : _____

以下空白

附录 E

示值误差的不确定度评定示例

E.1 概述

E.1.1 测量标准:

E.1.1.1 空气中二氧化碳气体标准物质, $U_{\text{rel}}=1\%$, $k=2$;

E.1.1.2 湿度发生器: $(10\sim 95)\%RH$;

E.1.1.3 精密露点仪: $(-20\sim 40)^\circ\text{C}$, 最大允许误差不超过 $\pm 0.15^\circ\text{C}$;

E.1.1.4 气压表: 最大允许误差 $\pm 2.5\text{hPa}$ 。

E.1.2 被测对象: 高频气体分析仪。

E.1.3 环境条件: 温度: $(20\sim 30)^\circ\text{C}$, 相对湿度: $\leq 85\%$ 。

E.1.4 测量方法:

向被校分析仪通入浓度约为满量程 20%、50%、80%的标准气体, 待示值稳定后, 读取 CO_2 示值。重复测量 3 次, 分别计算各校准点的示值误差。

调节湿度发生器产生露点温度分别为 1°C 、 10°C 、 20°C 的湿空气并通入被校分析仪, 待示值稳定后, 读取大气压及露点温度值, 计算当前水蒸气摩尔分数, 同时读取 H_2O 示值。重复测量 3 次, 分别计算各校准点的示值误差。

E.2 建立数学模型

示值误差按公式 E.1 计算

$$\Delta A = \bar{A} - A_s \quad (\text{E.1})$$

式中:

ΔA ——示值误差, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ;

$\bar{A}$ ——3 次测量算术平均值, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol ;

A_s ——标准气体的标准值或水蒸气的摩尔分数, $\mu\text{mol/mol}$ 或 mmol/mol 。

根据求导公式得出灵敏系数 c_1 和 c_2 :

$$c_1 = \frac{\partial \Delta A}{\partial \bar{A}} = 1, c_2 = \frac{\partial \Delta A}{\partial A_s} = -1。$$

两个输入量独立不相关, 标准不确定度 $u_c(\Delta A)$ 按公式 E.2 合成:

$$u_c(\Delta A) = \sqrt{c_1^2 u^2(\bar{A}) + c_2^2 u^2(A_s)} \quad (\text{E.2})$$

E.3 不确定度来源

E3.1 重复测量引入的不确定度 $u(\bar{A})$ E3.2 二氧化碳、水蒸气浓度引入的不确定度 $u(A_S)$

E.4 输入量的标准不确定度评定

E.4.1 重复测量引入的不确定度评定

重复测量引入的不确定度评定,采用 A 类评定。各校准点重复测量 10 次,分别按公式 (E.3) 计算标准偏差,具体测量数据列于表 E.1。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (A_i - \bar{A})^2}{10-1}} \quad (\text{E.3})$$

实际校准中,每个点重复测量 3 次,取算术平均值作为测量示值,故各校准点的标准不确定度为:

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

各校准点的标准偏差 s 与标准不确定度 $u(\bar{A})$ 的计算结果见表 E.1。

表 E.1 重复测量引入的不确定度评定结果

气体	校准点	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	s	$u(\bar{A})$
CO ₂ (μmol/mol)	200	198.51	197.3	196.72	196.12	197.71	198.65	198.32	196.93	196.91	197.11	197.43	0.84	0.48
	500	504.08	500.58	501.39	502.64	504.04	505.31	502.8	505.57	503.26	506.15	503.58	1.81	1.0
	800	803.21	804.29	807.175	808.18	804.78	802.58	803.64	806.09	800.3	805.88	804.61	2.33	1.3
H ₂ O (mmol/mol)	6.5	6.2	6.28	6.12	6.27	6.25	6.19	6.22	6.29	6.15	6.22	6.22	0.056	0.032
	12.1	11.75	11.97	11.8	11.83	12.04	11.95	11.78	11.88	11.72	11.96	11.87	0.108	0.062
	23.1	21.71	21.88	22.06	21.97	22.17	21.96	22.25	22.16	21.67	21.97	21.98	0.191	0.11

E.4.2 二氧化碳、水蒸气浓度引入的不确定度

E.4.2.1 二氧化碳浓度引入的不确定度

查标准物质证书,空气中二氧化碳气体标准物质的不确定度为 1%,包含因子 $k=2$,因此标准气体引入的不确定度分量为 $\frac{1\%}{2} A_S = 0.5\% A_S$ 。

E.4.2.2 水蒸气浓度引入的不确定度

(1) 水蒸气分压引入的不确定度

以露点温度为 20℃ 为例。校准所使用的露点仪最大允许误差为 $\pm 0.15^\circ\text{C}$,查表得对应饱和水蒸气压相对误差不超过 1.5%。根据 BS 1339-1:2002 对增强因子的计算,常温常压下空气中水蒸气增强因子不超过 1.006,因此将水蒸气实际分压近似等于饱和水蒸气压引入的相对误差不超过 0.6%。假设以上为均匀分布,包含因子 $k = \sqrt{3}$,因此水蒸气分压引入的不确定度:

$$u_{\text{rel}}(p_s) = \sqrt{\left(\frac{1.5\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0.6\%}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.93\%$$

(2) 大气压测量引入的不确定度

校准所使用的气压表最大允许误差为 $\pm 2.5\text{hPa}$ ，假设为均匀分布，包含因子 $k = \sqrt{3}$ ，则露点温度下水的饱和蒸气压引入的不确定度：

$$u_{\text{rel}}(p_a) = \frac{2.5}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{1013.25} \times 100\% = 0.14\%$$

因此水蒸汽浓度引入的不确定度为：

$$u_{\text{rel}}(A_s) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(p_s) + u_{\text{rel}}^2(p_a)} = 0.94\%$$

综上，可计算出二氧化碳、水蒸汽浓度引入的不确定度 $u(A_s)$ 见表 E.2。

E.5 合成标准不确定度

E.5.1 标准不确定度汇总

标准不确定度汇总于表 E.2。

表 E.2 标准不确定度汇总表

待测气体	标准不确定度分量	不确定度来源	校准点	标准不确定度值
CO ₂ (μmol/mol)	$u(\bar{A})$	重复测量引入的不确定度	200	0.048
			500	1.0
			800	1.3
	$u(A_s)$	二氧化碳浓度引入的不确定度	200	1.0
			500	2.5
			800	4.0
H ₂ O (mmol/mol)	$u(\bar{A})$	重复测量引入的不确定度	6.5	0.032
			12.1	0.062
			23.1	0.11
	$u(A_s)$	水蒸汽浓度引入的不确定度	6.5	0.061
			12.1	0.114
			23.1	0.217

E.5.2 合成标准不确定度及扩展不确定度计算

将以上参数代入公式 (E.2) 计算合成标准不确定度，并按照下列公式计算扩展不确定度。

$$U(\Delta A) = k \cdot u_c(\Delta A) \quad (\text{E.4})$$

$$U_{\text{rel}}(\Delta A) = \frac{U(\Delta A)}{A_s} \quad (\text{E.5})$$

各校准点的不确定度计算结果见表 E.3。

表 E. 3 合成标准不确定度及扩展不确定度汇总表

气体	校准点	合成标准不确定度 $u_c(\Delta A)$	扩展不确定度($k=2$) $U(\Delta A)$	相对扩展不确定度($k=2$) $U_{\text{rel}}(\Delta A)$
CO ₂ ($\mu\text{mol/mol}$)	200	1.1	2.2	1.1%
	500	2.7	5.4	1.1%
	800	4.2	8.4	1.1%
H ₂ O (mmol/mol)	6.5	0.069	0.14	2.1%
	12.1	0.13	0.26	2.1%
	23.1	0.24	0.48	2.1%

