



吉林省地方计量技术规范

JJF (吉) 113—2022

气相分子吸收光谱仪校准规范

Calibration Specification for Gas-phase Molecular
Absorption Spectrometer

2022-11-21发布

2023-01-01 实施

吉林省市场监督管理厅 发布

气相分子吸收光谱仪校准规范

Calibration Specification for

Gas-phase Molecular Absorption Spectrometer

JJF (吉) 113- 2022

归口单位：吉林省市场监督管理厅

主要起草单位：吉林省计量科学研究院
东丰县生态环境监测站

参加起草单位：上海安杰环保科技股份有限公司

本规范由吉林省计量科学研究院负责解释

本规范主要起草人：

李林璘 （吉林省计量科学研究院）

朴国辉 （东丰县生态环境监测站）

李 韬 （吉林省计量科学研究院）

参加起草人：

刘盼西 （上海安杰环保科技股份有限公司）

杨思佳 （吉林省计量科学研究院）

刘珍池 （吉林省计量科学研究院）

韩齐恒 （吉林省计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 概述	(1)
4 计量特性	(1)
5 校准条件	(2)
6 校准项目和校准方法	(2)
6.1 基线噪声和漂移	(2)
6.2 测量线性	(2)
6.3 检出限	(2)
6.4 重复性	(3)
7 校准结果表达	(3)
8 复校时间间隔	(3)
附录 A 校准记录格式推荐	(4)
附录 B 校准证书内页推荐格式	(6)
附录 C 气相分子吸收光谱仪测量结果的不确定评定示例	(7)

引 言

本规范按照 JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》编制。JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001《通用计量术语及定义》和 JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本校准规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

气相分子吸收光谱仪校准规范

1 范围

本规范适用于气相分子吸收光谱仪的校准。

2 引用文件

HJ/T 195 水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法

HJ/T 197 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

HJ/T 198 水质 硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法

HJ/T 199 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

HJ/T 200 水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法

凡是注明日期的引用文件，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）适用本规范。

3 概述

气相分子吸收光谱仪采用气相分子吸收光谱法进行定量分析。被测样品经化学反应转化为对应的气相分子，气相分子的浓度与其特征吸收波长下的吸光度呈线性关系，依据朗伯-比尔定律通过测定吸光度实现对待测成分的定量分析。

气相分子吸收光谱仪主要由进样系统、反应模块、光学系统、检测系统和数据处理系统组成。

4 计量特性

气相分子吸收光谱仪的计量特性如表 1 所示。

表 1 气相分子吸收光谱仪的计量特性

测量成分 项目	氨氮	总氮	亚硝酸盐氮	硝酸盐氮	硫化物
基线噪声	≤0.0005				
基线漂移	≤0.001				
重复性	≤5%				
检出限	≤0.02 mg/L	≤0.05 mg/L	≤0.003 mg/L	≤0.006 mg/L	≤0.005 mg/L
测量线性	相关系数 $r > 0.999$				
注：以上所有指标不是用于合格性判别，仅供参考。					

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：(10~35) °C

5.1.2 相对湿度：10%~85%

5.1.3 电源：(220±22) V，频率：(50±1) Hz

5.1.4 无强光直射，周围无强磁场、电场干扰，无振动干扰，无强气流及腐蚀性气体。

5.2 校准用标准物质及主要设备

5.2.1 氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、总氮、硫化物为国家有证标准物质，其相对扩展不确定度不大于 3% ($k=2$)。

5.2.2 容量瓶和分度吸量管为 A 级合格。

6 校准项目和校准方法

6.1 基线噪声和漂移

按照仪器使用说明书要求将仪器调至正常工作状态并充分预热，连续测量 30 min，响应值瞬时波动的最大值与最小值之差，即为基线噪声。基线偏离起始点最大的响应值为仪器的基线漂移。

6.2 测量线性

按照仪器使用说明书要求将仪器调至正常工作状态并充分预热，根据校准要求选取相应的标准溶液，在仪器常用量程范围内均匀选取 5 个测量点（包括空白），对各标准溶液重复测量 3 次，计算 3 次吸光度值的算数平均值，按线性回归法求出相关系数 r 。

6.3 检出限

选择与 6.2 相同的工作条件，重复测量 11 次空白溶液的吸光度值，按照公式 (2) 计算检出限 D_L 。

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

式中：

A_i ——单次测量值；

\bar{A} ——测量平均值。

n ——测量次数，11 次

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

式中：

D_L ——检出限，mg/L；

b ——标准工作曲线的斜率。

6.4 重复性

按照 6.2 的测量条件, 选取第 3 个浓度点, 重复测量 7 次, 按照公式 (3) 计算重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:

X_i ——每次测量的浓度值, mg/L;

\bar{X} ——7 次测量的浓度平均值, mg/L;

n ——测量次数, 7 次。

7 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 (如果与实验室的地址不同)
- d) 证书的唯一性标识 (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, 应说明被校对象的可接收日期;
- h) 如果与校准结果的有效性应用有关时, 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) 校准结果及其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;
- 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, 不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

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

校准记录推荐格式

记录 (证书) 编号:

第 页 共 页

委托单位			地 址		
被校准计量 器具	名称		型号规格		
	制造厂		出厂编号		
标准器名称	编号	测量范围	不确定度/准确度等级 /最大允许误差	溯源 证书号	有效期至
校准依据			校准地点		
结果			环境条件	温度: °C	
不确定度				相对湿度: %	
校准日期			建议下次校准日期		
校准员			核验员		

1. 基线噪声: _____

2. 基线漂移: _____

3. 测量线性:

标准物质			测量范围 (mg/L)		
浓度 (mg/L)					
响应值					
平均值					
斜率 b				相关系数 r	

4. 检出限

标准物质						
响应值						
检出限 (mg/L)						

5. 重复性

标准物质				浓度 (mg/L)		
测量值 (mg/L)						
平均值 (mg/L)				重复性 (%)		

附录 B

校准证书内页推荐格式

序号	校准项目	校准结果
1	基线噪声	
2	基线漂移	
3	测量线性	
4	检出限	
5	重复性	
6	测量结果不确定度	

以下空白

附录 C

气相分子吸收光谱仪测量结果的不确定度评定示例

C.1 测量方法

将仪器各参数调至正常工作状态，在量程范围内均匀选取 5 个测量点标准溶液进行曲线标定，依次对每一浓度点吸光度值进行三次测量，取三次测量平均值，按线性回归计算方法求出工作曲线的斜率 b ，对空白溶液进行 11 次吸光度测量，计算标准偏差 s ，以 3 倍的标准偏差与斜率之比作为仪器检出限。

仪器检出限的测量不确定度 u_c 主要由重复性测量和标准曲线引入的不确定度分量构成。下面以氨氮检出限为例来进行不确定度评定。

C.2 测量模型和灵敏系数

$$D_L = \frac{3s}{b}$$

式中：

D_L ——检出限，mg/L；

b ——标准工作曲线的斜率。

灵敏系数： $c_s = \frac{3}{b}$ $c_b = \frac{-3s}{b^2}$

C.3 标准不确定度分量的评定

C.3.1 空白溶液标准偏差引入的标准不确定度 $u(1)$ 的评定

选取一台性能稳定的气相分子吸收光谱仪，按规范要求用氨氮标准溶液检测仪器的检出限，测得的数据如下表所示。

表 C.1 检出限和标准曲线的检测数据及计算结果

标准溶液浓度 (mg/L)	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0
吸光度平均值	0.0000	0.0320	0.0712	0.1695	0.3358
空白溶液吸光度测量值	0.0030、0.0030、0.0031、0.0031、0.0031、0.0028、0.0028、 0.0028、0.0031、0.0031、0.0031				
空白溶液标准偏差/s	0.00013				
线性回归方程	y=0.0672x+0.0008		R ² =0.9998		
检出限 (mg/L)	0.006				
n	11				

$$u(1) = \frac{s}{\sqrt{2(n-1)}} = 0.00003 \text{ (mg/L)}$$

C.3.2 线性回归曲线斜率的标准不确定度 $u(2)$ 的评定

线性回归相关数据如表 C.2 所示。

表 C.2 线性回归相关数据及计算结果

序号	1	2	3	4	5
x_i	0.0	0.5	1.0	2.5	5.0
$x_i - \bar{x}$	-1.8	-1.3	-0.8	0.7	3.2
y_i	0.0000	0.0320	0.0712	0.1695	0.3358
y_0	0.0008	0.0344	0.0680	0.1688	0.3368
$y_i - y_0$	-0.0008	0.0024	0.0032	0.0007	0.0010
n	5				

$$u(2) = s(b) = \frac{S_y}{\sqrt{S_{xx}}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum(y_i - y_0)^2}{n-2}}}{\sqrt{\sum(X_i - \bar{X})^2}} = 0.0006 \text{ (L/mg)}$$

C.3.3 标准溶液引入的不确定度 $u(3)$ 的评定

标准溶液浓度的不确定度为 $U_{\text{rel}}=2\%$ ($k=2$)。则 $u(3)$ 如下所示。

$$u(3) = \frac{2\%}{2} b = 0.01 \times 0.0672 = 0.0007 \text{ (L/mg)}$$

C.3.4 溶液稀释引入的标准不确定度 $u(4)$ 的评定

C.3.4.1 容量瓶引入的相对标准不确定度

根据 JJG 196-2006 《常用玻璃量器》检定规程，

100 mL A 级容量瓶的容量允差为 ± 0.10 mL，在标准不确定度评定中按均匀分布，其标准不确定度为：

$$u_{100} = \frac{0.10}{\sqrt{3}} = 0.06 \text{ mL}$$

则相对标准不确定度为：

$$u_{100\text{rel}} = \frac{0.06}{100} = 0.06\%$$

C.3.4.2 单标线吸量管引入的相对标准不确定度

(1) 1 mL 级单标线吸量管的容量允差为 ± 0.008 mL, 在标准不确定度评定中按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$u_1 = \frac{0.008}{\sqrt{3}} = 0.0046 \text{ mL}$$

取液 1 mL 时相对标准不确定度为:

$$u_{1\text{rel}} = \frac{0.0046}{1} = 0.46\%$$

取液 0.5 mL 时相对标准不确定度为:

$$u_{0.5\text{rel}} = \frac{0.0046}{0.5} = 0.92\%$$

(2) 5 mL 级分度吸量管的容量允差为 ± 0.025 mL, 在标准不确定度评定中按均匀分布, 其标准不确定度为:

$$u_5 = \frac{0.025}{\sqrt{3}} = 0.0144 \text{ mL}$$

则取液 5 mL 时相对标准不确定度为:

$$u_{5\text{rel}} = \frac{0.0144}{5} = 0.29\%$$

取液 2.5 mL 时相对标准不确定度为:

$$u_{2.5\text{rel}} = \frac{0.0144}{2.5} = 0.58\%$$

C.3.4.3 溶液稀释引入标准不确定度的合成

$$u(4)_{\text{rel}} = \sqrt{0.06\%^2 + 0.46\%^2 + 0.92\%^2 + 0.29\%^2 + 0.58\%^2} = 1.22\%$$

$$u(4) = u(4)_{\text{rel}} b = 1.22\% \times 0.0672 = 0.0008 \text{ (L/mg)}$$

C.3.5 由斜率 b 引入的不确定度 u_b

$$u_b = \sqrt{u(2)^2 + u(3)^2 + u(4)^2} = 0.0012 \text{ (L/mg)}$$

C.4 合成不确定度的评定

$$\text{灵敏系数: } c_s = \frac{3}{b} = 44.64 \text{ (mg/L)} \quad c_b = \frac{-3s}{b^2} = -0.0266 \text{ (mg}^2/\text{L}^2)$$

$$u_c = \sqrt{c_s^2 u_1^2 + c_b^2 u_b^2} = 0.0013 \text{ (mg/L)}$$

C.5 扩展不确定度

按照以上方法对亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、总氮和硫化物进行不确定度评定，各不确定度分量如表 C.3 所示。

表 C.3 不确定度分量

测量成分	氨氮	总氮	硝酸盐氮	亚硝酸盐氮	硫化物
u_1 (mg/L)	0.00003	0.00005	0.00004	0.00003	0.00004
u_2 (L/mg)	0.0006	0.0004	0.0008	0.0007	0.0009
u_3 (mg/L)	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0006
u_4 (L/mg)	0.0008	0.0008	0.0009	0.0008	0.0007
u_b (L/mg)	0.0012	0.0011	0.0014	0.0012	0.0012
u_c (mg/L)	0.0013	0.0024	0.0023	0.0013	0.0021

取 $k=2$, 按照如下公式计算气相分子吸收光谱仪检出限测量结果扩展不确定度。

$$U = ku_c$$

则氨氮检出限测量结果的扩展不确定度为 $U=0.003$ mg/L ($k=2$), 总氮检出限测量结果的扩展不确定度为 $U=0.005$ mg/L ($k=2$), 硝酸盐氮检出限测量结果的扩展不确定度为 $U=0.005$ mg/L ($k=2$), 亚硝酸盐氮检出限测量结果的扩展不确定度为 $U=0.003$ mg/L ($k=2$), 硫化物检出限测量结果的扩展不确定度为 $U=0.004$ mg/L ($k=2$)。

吉林省地方计量技术规范
气相分子吸收光谱仪校准规范

JJF(吉) 113—2022

吉林省市场监督管理局发布

*

版权所有 不得翻印

297 mm×210 mm A4 纸

2022年12月第1版 2022年12月第1次印刷