

附件 3



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

开路遥测傅立叶红外气体分析仪 校准规范

Calibration Specification for Open-path Fourier Transform Infrared Spectrum

Gas Analyzers

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

开路遥测傅立叶红外 气体分析仪校准规范

JJF XXX—XXXX

Calibration Specification for Open-path Fourier

Transform Infrared Spectrum Gas Analyzers

归口单位： 全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位： 中国计量科学研究院

上海市计量测试技术研究院

中国环境监测总站

参加起草单位： 中国科学院合肥物质科学研究院

杭州谱育科技发展有限公司

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

郝静坤（中国计量科学研究院）

丁臻敏（上海市计量测试技术研究院）

师耀龙（中国环境监测总站）

参加起草人：

李亚飞（上海市计量测试技术研究院）

李相贤（中国科学院合肥物质科学研究院）

张彪（中国计量科学研究院）

喻正宁（杭州谱育科技发展有限公司）

目 录

引言.....	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件.....	(1)
3 术语和定义.....	(1)
4 概述.....	(2)
5 计量特性.....	(3)
6 校准条件.....	(3)
7.1 环境条件.....	(2)
7.2 测量标准装置及配套设备.....	(2)
7 校准项目和校准方法.....	(7)
8 校准结果表达.....	(8)
9 复校时间间隔.....	(8)
附录 A	(9)
附录 B	(11)

引 言

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》共同构成本规范制定的基础性系列规范。

本规范参考了 JJG 551-2021《二氧化硫气体检测仪检定规程》、GB 12358-2006《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》、GB 15322.4-2019 可燃气体探测器 第 4 部分：工业及商业用途线型光束 可燃气体探测器、GB/T 20936.4-2017《爆炸性环境用气体探测器 第 4 部分：开放路径可燃气体探测器性能要求》、HJ 654-2013《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》。

本规范为首次发布。

开路遥测傅立叶红外气体分析仪校准规范

1 范围

本规范适用于开放路径不大于 500m，主动式开路遥测傅立叶红外气体分析仪（以下简称分析仪）的校准（开放路径大于 500m 和被动式开路遥测傅立叶红外气体分析仪可参照执行）。

2 引用文件

JJG 551-2021 《二氧化硫气体检测仪检定规程》

GB 12358-2006 《作业场所环境气体检测报警仪通用技术要求》

GB 15322.4-2019 《可燃气体探测器 第 4 部分：工业及商业用途线型光束可燃气体探测器》

GB/T 20936.4-2017 《爆炸性环境用气体探测器 第 4 部分：开放路径可燃气体探测器性能要求》

HJ 654-2013 《环境空气气态污染物（SO₂、NO₂、O₃、CO）连续自动监测系统技术要求及检测方法》

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。

3 术语和定义

JJF 1001界定的及以下术语和定义适用于本规范。

3.1 积分浓度 integral concentration

沿光路的气体浓度积分值。

注：单位是浓度乘路径距离，以 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 为单位。

[来源：GB / T20936.4-2017, 3.4.5]

3.2 等效浓度 equivalent concentration

在仪器测量光路中放置气室，通入标准气体，根据开放路径与气室有效轴向长度的比例将标准气体浓度值转化为实际校准浓度值，该浓度为等效浓度。

[来源：HJ 654-2013, 3.13, 修改]

4 概述

分析仪是基于傅里叶变换技术，气体在红外辐射波段具有特征吸收谱线，光穿过气体时，特征频率谱线光能就会被气体吸收，从而使该频率光的能量减弱，光线能量减弱的程度与气体浓度和光线在气体中经过的路程成比例，遵循朗伯-比尔定律。

$$I = I_0 \cdot \exp^{-E(\lambda) \cdot C \cdot L}$$

其中 I 为接收光强度； I_0 为发射光强度； $E(\lambda)$ 为摩尔吸收系数，它与吸收物质的性质及入射光的波长 λ 有关； L 为被测气体厚度； C 为被测气体浓度。

分析仪主要由红外光源、发射光学器件、接收单元、干涉仪、探测器以及数据采集处理单元组成。分析仪结构示意图见图 1。

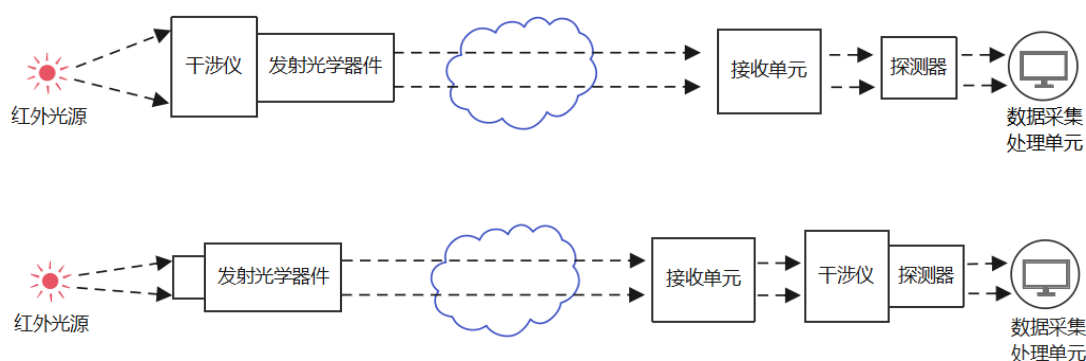


图 1 分析仪结构示意图

5 计量特性

5.1 检出限

不超过 $20 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ （等效浓度）；

5.2 示值误差

MPE: $\pm 10\%$ ；

5.3 重复性

不大于 5% ；

5.4 稳定性

量程漂移： $\pm 2\%FS$ ；

注：以上计量特性指标不是用于合格性判定，仅供参考。

6 校准条件

6.1 环境条件

6.1.1 环境温度： $(-10\sim 40)$ ℃。

6.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ 。

6.1.3 大气压： $(86\sim 106)$ kPa。

6.1.4 测试时无雨雪雷暴雾等极端环境影响。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 气体标准物质

包括但不限于二氧化硫或一氧化碳、二氧化氮或氧化亚氮、苯、甲烷或乙烷等国家有证气体标准物质。气体标准物质的相对扩展不确定度不大于 $3\%(k=2)$ ，零气和稀释气采用高纯氮气；

6.2.2 动态稀释仪

使用动态稀释仪时，流量误差不大于 $\pm 1\%$ ，重复性应不大于 0.5% 。气体标准物质的浓度单位在使用时应换算成与被检分析仪的表示单位一致。稀释后气体标准物质应满足 6.2.1 要求。

6.2.3 气室

气室应满足以下要求：

(1) 气室镜片在相应波数处透射率不小于 90% ；

(2) 气室有效轴向长度 L_s 范围 $(50\sim 500)$ mm,扩展不确定度不大于 0.1 mm,
 $k=2$ ；

(3) 气室应密封良好，无泄漏；

(4) 应采用与分析仪所测气体种类相同的气体标准物质，稀释气体为氮气或洁净空气。

注：将气体标准物质注入气室时，应注意防爆操作。

6.2.4 激光测距仪

量程上限： ≥ 500 m，最大允许误差： ± 0.1 m。

7 校准项目和校准方法

7.1 分析仪的调整

按分析仪使用说明书的要求对分析仪进行预热，使分析仪处于稳定的工作状态。

7.2 检出限

设定或测量开放路径，记做 L，将有效轴向长度为 L_s 气室中充入背景空气或洁净空气，待分析仪示值稳定后连续测量环境背景值 11 次，记录分析仪各组分等效浓度示值。按公式（1）计算分析仪各组分的检出限 R_{DL} 。

$$R_{DL} = 3s_0 \quad (1)$$

R_{DL} ——检出限， $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

s_0 ——测量 11 次的实验标准偏差， $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

7.3 示值误差

设定或测量开放路径，记做 L，分析仪预热及调整稳定后，将有效轴向长度为 L_s 气室中充入背景空气或洁净空气，记录分析仪示值 x_{i0} ，再将每种气体按满量程的 20%、50%和 80%浓度依次充装到气室中，测量并记录分析仪示值 x_i ，重复以上步骤 3 次，按式（2）计算每种气体每点的相对示值误差。以最大值做为每种气体的示值误差。

$$\Delta C = \frac{(\bar{x} - \bar{x}_0) - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (2)$$

式中： ΔC ——分析仪示值误差，%；

\bar{x} ——三次标气测量平均值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

\bar{x}_0 ——三次背景测量平均值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

x_s ——通入分析仪的气体标准浓度值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

7.4 重复性

设定或测量开放路径，记做 L，将气室中充入约为满量程 50%浓度的标准

气体，以积分浓度值或等效浓度值做为标准值，记录分析仪稳定示值 C_{jh} ，重复测量 6 次。按式（4）计算相对标准偏差作为重复性，并分别测量不同气体的重复性。

$$s_r = \frac{1}{\bar{C}_h} \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^6 (C_{jh} - \bar{C}_h)^2}{5}} \times 100\% \quad (4)$$

式中： s_r ——仪器测量重复性，%；

\bar{C}_h ——6 次测量算术平均值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

C_{jh} ——第 j 次的测量值 ($j=1,2,\dots,6$)， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7.5 稳定性

设定或测量开放路径，记做 L ，将气室中充入背景空气，待分析仪示值稳定后，记录分析仪背景值 S_0 ；再将气室充入约满量程 80% 的标准气体，待分析仪示值稳定后，记录测量值 S 。分析仪连续运行 6h，每间隔 1h 重复上述步骤一次。记录 S_j 和 S_{j0} ($j=1, 2, \dots, 6$)。按式（5）计算量程漂移。

$$\Delta S_j = \frac{(S_j - S_{j0}) - (S - S_0)}{R} \times 100\% \quad (5)$$

取绝对值最大的 ΔS_j ，作为分析仪的量程漂移，用量程漂移评价分析仪稳定性。

式中： ΔS_j ——分析仪稳定性，%FS；

R ——分析仪满量程， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

S_0 ——首次测量时，分析仪显示背景值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

S ——首次测量时，分析仪显示测量值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

S_{j0} ——第 j 次测量时，分析仪显示背景值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

S_j ——第 j 次测量时，分析仪显示测量值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 、 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

取绝对值最大的 ΔS_j ，作为分析仪的量程漂移。

8 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，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，校准员、核验员的签名以及校准日期；
- 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。

9 复校时间间隔

分析仪复校时间间隔由使用者根据分析仪的使用情况、分析仪本身性能等因素所决定，推荐复校时间间隔不超过 1 年。在相邻两次校准期间，如对分析仪的检测数据有怀疑或分析仪更换主要部件及修理后应对分析仪重新校准。

附录 A

开路遥测傅立叶红外气体分析仪校准原始记录格式（供参考）

送校单位：_____ 证书编号：_____

仪器型号：_____ 仪器编号：_____

制造厂商：_____

校准地点：_____ 校准环境温度：_____ °C 湿度：_____ %RH

校准依据：_____

校准用气体标准物质：_____

校准员：_____ 核验员：_____ 校准日期：_____

一、 检出限：

被测 气体 种类	气体标 准值	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	S ₀	检出限

二、 示值误差：

被测 气体 种类	气体标准值	开放 路径	仪器示值			平均值	示值 换算	示值 误差 %

三、重复性:

被测气体种类	气体标准值	1	2	3	4	5	6	平均值	重复性

四、稳定性

被测气体种类	时间	0	1h	2h	3h	4h	5h	6h	ΔS
	零点示值								
	量程示值								
	零点示值								
	量程示值								
	零点示值								
	量程示值								
	零点示值								
	量程示值								

附录 B

证书内页格式（供参考）

校准结果

校准项目		校准结果			
外观、通电检查					
检出限	气体种类	结果			
示值误差	气体种类	标准值	仪器示值	示值误差	
重复性	气体种类	结果			
稳定性	零点漂移	气体种类	结果		
	量程漂移	气体种类	结果		

校准结果的不确定度:

附录 C

开路遥测傅立叶红外气体分析仪示值误差测量不确定度评定示例

C.1 概述

C.1.1 环境条件: 符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.2 测量标准: 二氧化硫气体标准物质:19883 $\mu\text{mol/mol}$, 相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}=1\%$ ($k=2$);

动态稀释仪, 稀释比 1~1000, $U_{\text{rel}}=0.6\%$ ($k=2$);

激光测距仪 (0.05~500) m, $\text{MPE}:\pm(1.5\text{mm}+5\times 10^{-5}\text{D})$;

标准气室, $L_s=100\text{ mm}$, $U=0.05\text{mm}$ ($k=2$)。

C.1.3 被校仪器: 开路傅立叶红外气体分析仪。测量范围 0~500 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 。

C.1.4 测量方法: 按分析仪使用说明书的要求对分析仪进行预热, 使分析仪处于稳定的工作状态。设定或测量开放路径, 记做 L, 分析仪预热及调整稳定后, 将有效轴向长度为 L_s 的气室中充入背景空气或洁净空气, 记录分析仪示值 x_{i0} , 分析仪示值以等效浓度计算, 再按气体满量程的 20%、50%和 80%浓度依次充装到气室中, 测量并记录分析仪示值 x_i , 重复以上步骤 3 次, 计算每点的相对示值误差。以最大值做为每种气体的示值误差。本示例中开放路径为 300.0m, 气室长度为 100.02mm。

C.2 测量模型

$$\Delta C = \frac{(\bar{x} - x_0) - x_s}{x_s} \times 100\% \quad (\text{C.1})$$

式中: ΔC ——分析仪示值误差, %;

\bar{x} ——三次标气测量平均值, $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$;

\bar{x}_0 ——三次背景测量平均值， $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

x_s ——通入分析仪的气体标准浓度值（等效浓度）， $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

根据气室长度、标准气体浓度、开放路径、等效标准气体浓度之间的等量计算关系：

$$x_s \times L = C_s \times L_s \quad (\text{C.2})$$

式中： C_s ——气体标准浓度值， $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

x_s ——气体标准浓度值（等效浓度）， $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

L_s ——气室长度， mm ；

L ——开放路径， m ；

把公式（C.2）带入公式（C.1）中得到公式（C.3）：

$$\Delta C = \left(\frac{(\bar{x} - \bar{x}_0) \times L}{C_s \times L_s} - 1 \right) \times 100\% \quad (\text{C.3})$$

C.3 不确定度来源

C.3.1 气体标准物质定值引入的不确定度。

C.3.2 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、管路吸附和被校仪器变动性等各种随机因素。

C.3.3 气室有效轴向长度定值引入的不确定度

C.3.4 开放路径测量引入的不确定度。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 气体标准物质定值引入的标准不确定度 $u(C_s)$

采用二氧化硫气体标准物质稀释使用，稀释后气体标准物质不确定度由标准物质定值以及稀释引入的不确定度合成，气体标准物质定值不确定度由标准物质证书给出，相对扩展不确定度 1%，包含因子 $k=2$ ，稀释装置引入的不确定度由装置溯源证书给出，相对扩展不确定度 0.6%，包含因子 $k=2$ ，则标准气体浓度引入的不确定度按公式（C.4）计算：

$$u(C_s) = C_s \times \sqrt{\left(\frac{1\%}{2}\right)^2 + \left(\frac{0.6\%}{2}\right)^2} \quad (\text{C.4})$$

对于量程为 $500\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$ 的分析仪,

校准点 $100\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$, 换算成气体标准物质浓度为 $1000\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$u(C_s) = 5.9\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1};$$

校准点 $250\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$, 换算成气体标准物质浓度为 $2500\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$u(C_s) = 14.6\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1};$$

校准点 $400\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}$, 换算成气体标准物质浓度为 $4000\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$u(C_s) = 23.4\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1};$$

C.4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{x})$ 、 $u(x_0)$

将气室中充入约为满量程 20%、50%、80% 浓度的标准气体, 以等效浓度值做为标准值, 重复测量 6 次。具体测量结果见表 C.1。各校准点分别按式 (C.5) 计算实验标准偏差, 各校准点相应标准不确定度按式 (C.6) 计算。

表 C.1 各校准点测量结果

气体标准物质 浓度值 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	等效浓度值 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$	测量结果 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$						分析仪示值平 均值 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 1
		1	2	3	4	5	6	
背景气	/	10.8	18.1	10.2	9.6	13.7	13.9	12.7
1000	333.3	364.7	372.5	363.2	368.2	379.5	373.9	370.3
背景气	/	12.3	16.7	9.9	12.5	15.9	19.3	14.4
2500	833.3	860.2	885.3	880.2	887.6	874	870.1	876.2
背景气	/	18.8	15.2	14.3	15.6	13.2	9.8	14.5
4000	1333.3	1418.8	1387.4	1381.7	1395.3	1389.1	1371.7	1390.7

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{5}} \times 100\% \quad \text{或} \quad s' = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_{i0} - x_0)^2}{5}} \times 100\% \quad (\text{C.5})$$

$$u(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{3}} \quad \text{或} \quad u(x_0) = \frac{s'}{\sqrt{n}} = \frac{s'}{\sqrt{3}} \quad (\text{C.6})$$

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做为分析仪示

值，故 $n=3$ 。

各校准点的标准不确定度计算结果见表 C.2。

表 C.2 各校准点测量重复性引入的标准不确定度计算结果

气体标准物质 浓度值 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	等效浓度值 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$	分析仪示值平 均值 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 1	标准偏差 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$	$u(\bar{x}_0)$ $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$	$u(\bar{x})$ $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$
背景气	/	12.7	3.2	1.8	/
1000	333.3	370.3	6.2	/	3.6
背景气	/	14.4	3.5	2.0	/
2500	833.3	876.2	10.3	/	6.0
背景气	/	14.5	3.0	1.8	/
4000	1333.3	1390.7	15.9	/	9.2

C.4.3 气室有效轴向长度定值引入的不确定度 $u(L_s)$

根据气室有效轴向长度溯源证书可得： $U=0.05\text{mm}$ ， $k=2$ 。则气室长度测量引入得标准不确定度：

$$u(L_s) = \frac{U}{k} = \frac{0.05}{2} = 0.025\text{mm}$$

C.4.4 开放路径测量引入的不确定度 $u(L)$

查询激光测距仪校准证书可得， $\text{MPE}:\pm(1.5\text{mm}+5\times 10^{-5}\text{D})$ ，开放路径为 300m，且认为激光测距仪测量误差引入的不确定度满足均匀分布：

$$u(L) = \frac{\text{MPEV}}{\sqrt{3}} = \frac{1.5 + 5 \times 10^{-5} \times 300 \times 10^3}{\sqrt{3}} = 9.6\text{mm} \approx 0.01\text{m}$$

C.5 合成标准不确定度

C.5.1 合成标准不确定度按照公式 (C.7) 计算：

$$u(\Delta C) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta C}{\partial x}\right)^2 u^2(\bar{x}) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial x_0}\right)^2 u^2(\bar{x}_0) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial L}\right)^2 u^2(L) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial C_s}\right)^2 u^2(C_s) + \left(\frac{\partial \Delta C}{\partial L_s}\right)^2 u^2(L_s)} \quad (\text{C.7})$$

$$\text{灵敏系数: } c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial x} = \frac{L}{C_s \times L_s} \times 100\% \quad , \quad c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial x_0} = \frac{-L}{C_s \times L_s} \times 100\% \quad ,$$

$$c_3 = \frac{\partial \Delta C}{\partial L} = \frac{(\bar{x} - \bar{x}_0)}{C_s \times L_s} \times 100\%$$

$$c_4 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = \frac{-(\bar{x} - \bar{x}_0) \times L}{C_s^2 \times L_s} \times 100\%$$

$$c_5 = \frac{\partial \Delta C}{\partial L_s} = \frac{-(\bar{x} - \bar{x}_0) \times L}{C_s \times L_s^2} \times 100\%$$

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

不确定度分量(y)	标准不确定度来源	校准点 $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	灵敏系数 $c_i = \partial y / \partial x$	标准不确定度 $u(x)$
$u(C_s)$	气体标准物质定 值	1000	$\frac{-(\bar{x} - \bar{x}_0) \times L}{C_s^2 \times L_s} \times 100\%$	$5.9 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
		2500		$14.6 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
		4000		$23.4 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$
$u(\bar{x})$	标准气体测量重 复性	100	$\frac{L}{C_s \times L_s} \times 100\%$	$4.9 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
		250		$6.0 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
		400		$9.2 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
$u(\bar{x}_0)$	背景气测量重复 性	100	$\frac{-L}{C_s \times L_s} \times 100\%$	$2.2 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
		250		$2.0 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
		400		$1.8 \text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$
$u(L_s)$	气室有效轴向长 度定值	100	$\frac{-(\bar{x} - \bar{x}_0) \times L}{C_s \times L_s^2} \times 100\%$	0.025mm
		250		
		400		
$u(L)$	开放路径测量	100	$\frac{(\bar{x} - \bar{x}_0)}{C_s \times L_s} \times 100\%$	0.01m
		250		
		400		

C.5.3 合成标准不确定度

按公式 (C.7)，将各参量代入并计算，计算结果见表 C.4。

表 C.4 合成标准不确定度列表

校准点 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	合成标准不确定度
1000	1.4%
2500	1.0%
4000	1.0%

C.5.4 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公式 (C.8) 将各参量代入并计算，计算结果见表 C.5。

$$U = k \cdot u(\Delta C) \quad (\text{C.8})$$

表 C.5 扩展不确定度列表

校准点 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	扩展不确定度
1000	2.8%
2500	2.0%
4000	2.0%