

# 天津市地方计量技术规范

JJF (津) 3032-2024

## 气相分子吸收光谱仪校准规范

Calibration Specification of Gas-phase Molecular

Absorption Spectrometers

2024-05-16 发布

2024-07-01 实施

天津市市场监督管理委员会 发布

# 气相分子吸收光谱仪 校准规范

JJF(津) 3032-2024

Calibration Specification of  
Gas-phase Molecular Absorption Spectrometers

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

北京市计量检测科学研究院

河北省计量监督检测研究院

参加起草单位：天津市生态环境监测中心

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：**

常子栋 (天津市计量监督检测科学研究院)

赵海波 (北京市计量检测科学研究院)

姚 尧 (天津市计量监督检测科学研究院)

王晓冰 (河北省计量监督检测研究院)

**参加起草人：**

程 鹏 (天津市计量监督检测科学研究院)

王志鹏 (天津市计量监督检测科学研究院)

刘 跃 (天津市生态环境监测中心)

# 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)  |
| 5.1 环境条件.....                 | (2)  |
| 5.2 测量标准及其他设备.....            | (2)  |
| 6 校准项目和校准方法.....              | (2)  |
| 6.1 基线稳定性.....                | (2)  |
| 6.2 测量线性.....                 | (3)  |
| 6.3 检出限.....                  | (3)  |
| 6.4 测量重复性.....                | (3)  |
| 7 校准结果表达.....                 | (4)  |
| 8 复校时间间隔.....                 | (4)  |
| 附录 A 各成分系列标准溶液浓度.....         | (6)  |
| 附录 B 工作曲线斜率、截距和相关系数的计算.....   | (7)  |
| 附录 C 气相分子吸收光谱仪校准记录格式(推荐)..... | (8)  |
| 附录 D 校准证书内页格式(推荐).....        | (10) |
| 附录 E 氨氮检出限的不确定度评定示例.....      | (11) |

## 引 言

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》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

在编制过程中，参考了 GB/T 42027《气相分子吸收光谱仪》、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》和 HJ/T 200《水质 硫化物的测定 气相分子吸收光谱法》等文件中的技术要求和试验方法。

本规范作为京津冀共建规范，为首次发布。

# 气相分子吸收光谱仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于基于气相分子吸收光谱法原理的气相分子吸收光谱仪的校准。

## 2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 42027 气相分子吸收光谱仪

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用本规范；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是利用气相分子吸收光谱方法进行水质定量分析的仪器，主要用于测定水中硫化物、总氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮等含量。其工作原理是将被测组分通过化学反应转变成气态分子，气态分子的浓度与其特征吸收波长下的吸光度成正比，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由进样系统、反应系统、光学系统、检测系统以及数据处理系统等部分组成。

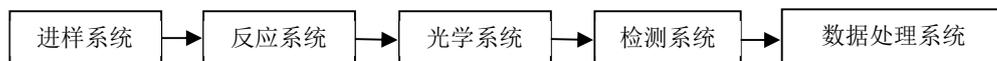


图1 仪器结构示意图

## 4 计量特性

仪器计量特性见表 1。

表 1 气相分子吸收光谱仪计量特性

| 计量特性  | 技术指标                      |            |
|-------|---------------------------|------------|
| 基线稳定性 | 基线噪声: $\leq 0.0005$       |            |
|       | 基线漂移: $\pm 0.001$ (30min) |            |
| 测量线性  | 相关系数 $\gamma \geq 0.999$  |            |
| 检出限   | 测量成分                      | 检出限/(mg/L) |
|       | 氨氮                        | 0.020      |
|       | 亚硝酸盐氮                     | 0.003      |
|       | 硝酸盐氮                      | 0.006      |
|       | 总氮                        | 0.050      |
|       | 硫化物                       | 0.005      |
| 测量重复性 | $\leq 2\%$                |            |

注: 以上计量特性要求仅供参考, 不作为判定依据。

## 5 校准条件

### 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度 (15~30) °C; 湿度不大于 75%RH。

5.1.2 电源电压及频率: 交流电压 (220±22) V, 频率 (50±1) Hz。

5.1.3 工作环境应通风良好, 无腐蚀性气体, 无明显机械振动、强电磁场干扰。

### 5.2 测量标准及其他设备

#### 5.2.1 标准物质

经国家计量监督管理部门批准的水中氨氮、水中亚硝酸盐氮、水中硝酸盐氮、水中总氮国家标准物质, 相对不确定度不大于 2% ( $k=2$ ); 硫化物溶液国家标准物质, 相对不确定度不大于 3% ( $k=2$ )。

5.2.2 单标线容量瓶及吸量管: A 级。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 基线稳定性

按照仪器使用说明书要求将仪器调至正常工作状态, 选取氨氮项目作为代表成分, 自

动调节或设置适当的负高压及光源工作电流，采用去离子水彻底清洗设备主机管路。待仪器预热完成后，调节参考零点使测量吸光度归零，连续采集 30 min 吸光度图谱，计算吸光度的零点漂移（与初始值偏离最大值）和瞬时噪声（峰-峰值），即为基线漂移和基线噪声。

## 6.2 测量线性

将仪器各参数调至正常工作状态，选择标准曲线系列标准溶液（见附录 A.1），对每一浓度点分别进行 3 次吸光度重复测量，取其算术平均值后，按线性回归法（见附录 B）求出标准曲线的斜率  $b$  和线性相关系数  $\gamma$ 。

## 6.3 检出限

在 6.2 完成的标准曲线下，选择空白溶液对其进行 11 次重复测量，记录测得的吸光度值，按式（1）计算标准偏差，按式（2）计算仪器的检出限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n_1 - 1}} \quad (1)$$

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

式中：

$DL$ ——检出限，mg/L；

$b$ ——工作曲线的斜率，(mg/L)<sup>-1</sup>

$s$ ——11 次测量吸光度值的标准偏差；

$A_i$ ——仪器各次吸光度测量值；

$\bar{A}$ ——11 次吸光度测量的平均值；

$n_1$ ——检出限测量次数， $n_1=11$ 。

## 6.4 测量重复性

在 6.2 完成的标准曲线下，选择标准曲线系列标准溶液的  $C_3$  浓度溶液，对其进行 7 次重复测量，记录测得的浓度值。重复性以单次测量的相对标准偏差表示，按公式（3）计算。

$$RSD = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n_2 - 1}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

$RSD$ ——相对标准偏差；

$c_i$ ——仪器各次的浓度测量值，mg/L；

$\bar{C}$ ——标准溶液 7 次浓度测量结果的平均值，mg/L；

$n_2$ ——测量重复性的测量次数， $n_2=7$ 。

## 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) 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，应说明被校对象的接收日期；
- 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) 对校准规范偏离的说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期；
- 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。

## 8 复校时间间隔

建议复校时间间隔一般不超过一年。复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用

者、仪器本身质量等因素决定，送校单位也可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。如果仪器经维修、更换重要部件或对仪器性能有怀疑时，应重新校准。

## 附录 A

## 各成分系列标准溶液浓度

表A.1 各成分系列标准溶液浓度

| 测量成分  | 标准溶液浓度/(mg/L) |       |       |       |       |       |
|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | $c_0$         | $c_1$ | $c_2$ | $c_3$ | $c_4$ | $c_5$ |
| 氨氮    | 0.00          | 0.10  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  |
| 亚硝酸盐氮 | 0.00          | 0.10  | 0.20  | 0.50  | 1.00  | 2.00  |
| 硝酸盐氮  | 0.00          | 0.20  | 0.40  | 0.80  | 2.00  | 4.00  |
| 总氮    | 0.00          | 0.20  | 0.40  | 0.80  | 2.00  | 4.00  |
| 硫化物   | 0.00          | 0.25  | 0.50  | 1.00  | 2.50  | 5.00  |

## 附录 B

## 工作曲线斜率、截距和相关系数的计算

B.1 直线方程:  $A=a+bc$

B.2 斜率:

$$b = \frac{S_{cA}}{S_{cc}}$$

B.3 截距  $a$ :  $a = \bar{A} - b\bar{c}$

B.4 相关系数  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{S_{cA}}{\sqrt{S_{cc}S_{AA}}}$$

其中:

$$S_{cc} = \sum c_i^2 - \frac{(\sum c_i)^2}{n_3}$$

$$S_{AA} = \sum A_i^2 - \frac{(\sum A_i)^2}{n}$$

$$S_{cA} = \sum c_i A_i - \frac{\sum c_i \sum A_i}{n}$$

上述式中:

$A$ ——响应值;

$a$ ——截距;

$b$ ——斜率;

$c$ ——标准溶液浓度;

$\gamma$ ——线性相关系数;

$c_i$ ——第  $i$  点标准溶液浓度;

$n_3$ ——标准曲线点数;

$A_i$ ——第  $i$  点标准溶液响应值;

$\bar{A}$ ——11 次吸光度测量的平均值。

## 附录 C

## 气相分子吸收光谱仪校准记录格式（推荐）

| 记录编号     |      | 委托单位                  |      |               |      |
|----------|------|-----------------------|------|---------------|------|
| 仪器名称     |      | 型 号                   |      |               |      |
| 制 造 厂    |      | 出厂编号                  |      |               |      |
| 环境温度     |      | 相对湿度                  |      |               |      |
| 其他环境要求   |      |                       |      |               |      |
| 校准日期     |      |                       |      |               |      |
| 校准依据     |      |                       |      |               |      |
| 校准使用的标准器 |      |                       |      |               |      |
| 名 称      | 测量范围 | 不确定度/准确度等级/<br>最大允许误差 | 设备编号 | 检定/校准<br>证书编号 | 有效期至 |
|          |      |                       |      |               |      |
|          |      |                       |      |               |      |
|          |      |                       |      |               |      |
|          |      |                       |      |               |      |
|          |      |                       |      |               |      |

## C.1 基线稳定性

|      |  |      |  |
|------|--|------|--|
| 基线噪声 |  | 基线漂移 |  |
|------|--|------|--|

## C.2 测量线性:

|                          |   |               |  |
|--------------------------|---|---------------|--|
| 标准物质名称                   |   | 测量范围          |  |
| 标准溶液浓度<br>(mg/L)         |   |               |  |
| 仪器吸光度<br>响应值             | 1 |               |  |
|                          | 2 |               |  |
|                          | 3 |               |  |
| 平均值                      |   |               |  |
| 斜率 $b$<br>$/(mg/L)^{-1}$ |   | 相关系数 $\gamma$ |  |

## C.3 检出限

|               |   |   |   |   |                     |   |   |   |   |    |    |
|---------------|---|---|---|---|---------------------|---|---|---|---|----|----|
| 标准物质名称        |   |   |   |   |                     |   |   |   |   |    |    |
| 测量次数          | 1 | 2 | 3 | 4 | 5                   | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 仪器吸光度<br>响应值  |   |   |   |   |                     |   |   |   |   |    |    |
| 检出限<br>(mg/L) |   |   |   |   | 扩展不确定度<br>( $k=2$ ) |   |   |   |   |    |    |

## C.4 测量重复性

|           |   |   |   |          |   |   |   |
|-----------|---|---|---|----------|---|---|---|
| 标准物质名称    |   |   |   | 浓度(mg/L) |   |   |   |
| 测量次数      | 1 | 2 | 3 | 4        | 5 | 6 | 7 |
| 测量值(mg/L) |   |   |   |          |   |   |   |
| 平均值(mg/L) |   |   |   | RSD      |   |   |   |

## 附录 D

## 校准证书内页格式（推荐）

| 校准项目  |      | 校准结果              |
|-------|------|-------------------|
| 基线稳定性 | 基线噪声 |                   |
|       | 基线漂移 |                   |
| 测量线性  |      |                   |
| 测量重复性 |      |                   |
| 检出限   |      | 扩展不确定度 ( $k=2$ ): |

## 附录 E

## 氨氮检出限的不确定度评定示例

## E.1 概述

E.1.1 环境条件：温度（15~30）℃；湿度≤75%RH。

E.1.2 测量标准：水中氨氮溶液标准物质，浓度认定值 100 μg/mL(以 N 计)， $U_{\text{rel}}=2\%$  ( $k=2$ )。

E.1.3 被测对象：气相分子吸收光谱仪。

E.1.4 测量方法：将仪器各参数调至正常工作状态，选择(0.00、0.10、0.20、0.50、1.00、2.00) mg/L 浓度的水中氨氮标准溶液，对空白溶液和系列标准溶液各进行 3 次重复测量。将各浓度点响应值测量结果的算术平均值与对应的浓度进行线性回归制作工作曲线。选择空白溶液对其进行 11 次重复测量，计算测得的吸光度值的标准偏差，以 3 倍的标准偏差作为仪器检出限。

## E.2 测量模型

$$DL = \frac{3s}{b} \quad (\text{E.1})$$

式中：

$DL$ ——检出限，mg/L；

$b$ ——工作曲线的斜率，(mg/L)<sup>-1</sup>；

$s$ ——11 次测量吸光度值的标准偏差。

不确定度的计算公式

灵敏系数为：

$$C_s = \frac{3}{b} \quad (\text{E.2})$$

$$C_b = \frac{-3s}{b^2} \quad (\text{E.3})$$

仪器检出限的不确定度来源于：由空白溶液 11 次测量结果的标准偏差引入的标准不确定度  $u_s$  和标准溶液工作曲线斜率引入的不确定度  $u_b$ ，各输入量的不确定度之间彼此不相关，根据不确定度传播律可以得到公式(E.4)。

$$u_c(DL) = \sqrt{C_s^2 u_s^2 + C_b^2 u_b^2} \quad (\text{E.4})$$

## E.3 标准不确定度的来源分析及计算

E.3.1 空白溶液标准偏差引入的标准不确定度 $u_s$ 的评定

选取一台性能稳定的气相分子吸收光谱仪，按规范要求用水中氨氮溶液标准物质制作标准曲线，并测量空白溶液 11 次吸光度值，计算仪器的检测限。测得的数据如下表所示。

表E.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                                                                             | 0.10   | 0.20   | 0.50   | 1.00   | 2.00   |
| 吸光度平均值          | 0.0026                                                                          | 0.0112 | 0.0247 | 0.0619 | 0.1263 | 0.2541 |
| 空白溶液 11 次吸光度测量值 | 0.0026、0.0022、0.0026、0.0029、0.0025、0.0028<br>0.0030、0.0025、0.0028、0.0024、0.0026 |        |        |        |        |        |
| 空白溶液标准偏差        | 0.00023                                                                         |        |        |        |        |        |
| 线性回归方程          | $y = 0.1277x - 0.0014$                                                          |        |        |        |        |        |
| 测量线性            | $\gamma = 0.99998$                                                              |        |        |        |        |        |
| 检出限 (mg/L)      | 0.0055                                                                          |        |        |        |        |        |

$$u_s = \frac{s}{\sqrt{2(n-1)}} = 0.000052 \text{ mg/L}$$

E.3.2 线性回归曲线斜率的标准不确定度 $u_b$ 的评定

$b$  值的不确定度性来自两方面：线性回归曲线斜率引入的标准不确定度 $u_{b1}$ 和标准溶液稀释与定值引入的标准不确定度 $u_{b2}$ 。

(1)  $u_{b1}$ ：线性回归曲线斜率引入的标准不确定度

线性回归相关数据如表 E.2 所示， $n=6$ 。

表E.2 线性回归相关数据及计算结果

|                 |         |          |           |          |        |         |
|-----------------|---------|----------|-----------|----------|--------|---------|
| $x_i$           | 0.0     | 0.10     | 0.20      | 0.50     | 1.00   | 2.00    |
| $x_i - \bar{x}$ | -0.6    | -0.5     | -0.4      | -0.1     | 0.4    | 1.4     |
| $y_i$           | 0.0026  | 0.0112   | 0.0242    | 0.0622   | 0.1276 | 0.2533  |
| $y_0$           | -0.0014 | 0.01137  | 0.02414   | 0.06245  | 0.1263 | 0.254   |
| $y_i - y_0$     | 0.004   | -0.00017 | 0.0000005 | -0.00025 | 0.0013 | -0.0007 |

$$u_b = s(b) = \frac{s_y}{\sqrt{s_{xx}}} = \frac{s_y}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y_0)^2}{n-2 \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{E.5})$$

所以：

$$u_b=0.0013 \text{ L/mg}$$

(2)  $u_{b2}$ : 标准溶液稀释与定值引入的不确定度

## ① 溶液标准物质浓度认定值的不确定度

水中氨氮溶液标准物质,  $U_{\text{rel}}=2\%$  ( $k=2$ ), 则  $u_{b21}=1.0\%$ 。

## ② 移液管移液体积引入的相对不确定度

对于单标线移液管, 通过其检定证书, 查得标称容量 (取液体积  $V_1=1 \text{ mL}$ ) 所对应的相对最大允许误差最大, 对应的允许误差 MPE 为  $\pm 0.8 \text{ mL}$ , 则该项不确定度为:

$$u_r(V_1)=\frac{\text{MPE}}{\sqrt{3}V}=\frac{0.8}{\sqrt{3}\times 1}\times 100\%=0.46\%$$

通过单标线容量瓶的检定证书, 查得标称容量  $50 \text{ mL}$ 、 $100 \text{ mL}$ 、 $200 \text{ mL}$  对应的容量允许误差 MPE:  $\pm 0.05 \text{ mL}$ 、 $\pm 0.10 \text{ mL}$  和  $\pm 0.15 \text{ mL}$ , 其引入的标准不确定度可忽略。

则标准溶液稀释与定值引入不确定度:

$$u_{rb}=\sqrt{u_{b21}^2+u_r(V_1)^2}=1.10\%$$

$$u_{b2}=u_{rb}\times b=0.00078 \text{ L/mg}$$

(3)  $u_b$ : 线性回归曲线斜率的标准不确定度:

因为  $u_{b1}$  和  $u_{b2}$  各自独立, 所以

$$u_b=\sqrt{u_{b1}^2+u_{b2}^2}=0.0019 \text{ L/mg}$$

## E.4 合成不确定度的评定

根据公式 (E.4), 可得:

$$u_c(DL)=\sqrt{C_s^2 u_s^2 + C_b^2 u_b^2} = 0.0014 \text{ mg/L}$$

## E.5 扩展不确定的表示

取  $k=2$ , 则气相分子吸收光谱仪氨氮检出限测量结果扩展不确定度为:

$$U = k u_c(DL) = 2 \times 0.0014 = 0.0028 \approx 0.003 \text{ mg/L}$$

