



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 2159—2024

零气发生器校准规范

Calibration Specification for Zero Gas Generators



2024-10-19 发布

2025-04-19 实施

国家市场监督管理总局 发布

零气发生器校准规范

Calibration Specification
for Zero Gas Generators

JJF 2159—2024

归口单位：全国法制计量管理计量技术委员会机动车检验检测分技术委员会

主要起草单位：内蒙古自治区计量测试研究院

中国计量科学研究院

杭州泽天春来科技股份有限公司

参加起草单位：山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）

河北省计量监督检测研究院

浙江省计量科学研究院

黑龙江省计量检定测试研究院

本规范委托全国法制计量管理计量技术委员会机动车检验检测分技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

闫 军（内蒙古自治区计量测试研究院）

刘沂玲（中国计量科学研究院）

于志伟（杭州泽天春来科技股份有限公司）

参加起草人：

白 敏 [山西省检验检测中心（山西省标准计量技术研究院）]

岳 宁（河北省计量监督检测研究院）

赵存彬（浙江省计量科学研究院）

刘娜娜（黑龙江省计量检定测试研究院）



目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(2)
6.1 环境条件	(2)
6.2 测量标准及其他设备	(2)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 校准前检查及要求	(3)
7.2 发生器输入为环境空气时的零气各组分气体的体积分数偏差、重复性和 零气露点校准	(3)
7.3 发生器输入气体为标准气体时的零气各组分气体的体积分数偏差校准	(5)
7.4 发生器净化恢复能力	(5)
8 校准结果的表达	(5)
9 复校时间间隔	(5)
附录 A 发生器校准用标准气体及其浓度要求	(6)
附录 B 分析仪校准用标准气体及其浓度要求	(7)
附录 C 校准证书 (内页) 内容	(8)
附录 D 校准原始记录	(9)
附录 E 傅里叶红外气体分析仪的测试方法示例	(11)
附录 F 零气发生器气体体积分数偏差的不确定度评定	(17)

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》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范主要参考 GB 3847—2018《柴油车污染物排放限值及测量方法（自由加速法及加载减速法）》、GB 18285—2018《汽油车污染物排放限值及测量方法（双怠速法及简易工况法）》、JJG 688—2017《汽车排放气体测试仪》编制而成。依据以上两个国家标准对零气的各组分气体体积分数提出了相关要求。

本规范为首次发布。



零气发生器校准规范

1 范围

本规范适用于对机动车检验检测机构用零气发生器（以下简称发生器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1071—2010 国家计量标准规范编写规则

GB 3847—2018 柴油车污染物排放限值及测量方法（自由加速法及加载减速法）

GB 18285—2018 汽油车污染物排放限值及测量方法（双怠速法及简易工况法）

OIML R 99-1 & 2 《机动车排气分析仪 第1部分：计量和技术要求；第2部分：计量控制和性能试验》

以上文件对本规范的引用是必不可少的，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 术语和计量单位

GB 3847—2018、GB 18285—2018 界定的及以下术语和定义适用于本规范。

3.1 零气 zero gas

通过对环境空气净化产生的用于汽车排放气体测试仪和柴油车氮氧化物检测仪零点调整和氧量距点校正的气体。

注：氧气体积分数标称值默认为 20.8×10^{-2} ，其余各组分气体体积分数的标称值默认为零。

3.2 计量单位

测试仪采用法定计量单位，各组分气体含量的测量结果用体积分数表示，其中：CO、CO₂、O₂体积分数的单位为“%”或“ $\times 10^{-2}$ ”；HC、NO、NO₂体积分数的单位为“ $\times 10^{-6}$ ”。

4 概述

发生器是用于产生汽车排放气体测试仪和柴油车氮氧化物检测仪的校正零气的一种仪器。发生器根据各组分气体不同的理化特性，利用吸附、冷凝、催化转化、化学转化等原理实现对输入气体的净化作用。发生器一般由压缩空气输入装置、压力调节装置、净化装置、输出装置和显示装置等组成。发生器中碳氢、一氧化碳净化一般采用催化转化法。发生器的零气输出一般分为1个通道、2个通道和4个通道等。依据国际建议 OIML R 99-1 & 2 的 5.1，假设混合气遵循理想气体定律，其摩尔分数等同于体积分数。从摩尔分数到体积分数更精确的换算方法见 ISO 14912 的规定。

5 计量特性

- 5.1 零气各组分气体体积分数偏差应符合表 1 给出的要求。
- 5.2 零气各组分气体体积分数重复性应符合表 1 给出的要求。
- 5.3 产生零气的露点温度（以下简称露点）应在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。
- 5.4 发生器净化恢复能力，应符合表 1 给出的体积分数允许偏差的要求。

表 1 零气各组分气体体积分数偏差和重复性要求

气体种类	体积分数允许偏差	重复性
一氧化碳	$<1\times 10^{-6}$	不大于允许偏差的二分之一
二氧化碳	$<2\times 10^{-6}$	
碳氢	$<1\times 10^{-6}$	
一氧化氮	$<1\times 10^{-6}$	
二氧化氮	$<1\times 10^{-6}$	
氧气	不超过标称值的 $\pm 2\%$	不大于最大允许误差绝对值的二分之一

注：本规范中的计量特性不作合格判定，仅供参考。

6 校准条件

- 6.1 环境条件
- 6.1.1 温度： $(0\sim 40)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 6.1.2 相对湿度：不大于 85%。
- 6.1.3 电源：额定电压 $(220\pm 22)\text{ V}$ 。
- 6.2 测量标准及其他设备
校准用仪器设备见表 2。

表 2 校准用仪器设备

序号	名称	主要技术指标
1	标准气体	见附录 A、附录 B
2	浮子流量计	测量范围： $(1\sim 10)\text{ L/min}$ ；准确度等级：4.0 级；流量可调节
3	傅里叶红外气体分析仪 (或满足要求的其他仪器)	一氧化碳/一氧化氮/二氧化氮： 测量范围： $(0\sim 20)\times 10^{-6}$ ； 最低检出限：不大于 0.1×10^{-6} （通入体积分数为 0.5×10^{-6} 的标准气体测量）； 示值误差：不超过 $\pm 2\%$ FS； 重复性：不大于 0.1×10^{-6} 或者不大于 1%； 稳定性：不超过 $\pm 2\%$ 。

表 2 (续)

序号	名称	主要技术指标
3	傅里叶红外气体分析仪 (或满足要求的其他仪器)	丙烷/二氧化碳: 测量范围: $(0\sim 40)\times 10^{-6}$; 最低检出限: 不大于 0.2×10^{-6} (通入体积分数为 1×10^{-6} 的标准气体测量); 示值误差: 不超过 $\pm 2\%$ FS; 重复性: 不大于 0.2×10^{-6} 或者不大于 1% ; 稳定性: 不超过 $\pm 2\%$ 。 氧气: 测量范围: $(0\sim 25)\times 10^{-2}$; 最低检出限: 不大于 0.1×10^{-2} (通入体积分数为 0.5×10^{-2} 的标准气体测量); 示值误差: 绝对误差不超过 $\pm 0.2\times 10^{-2}$; 相对误差不超过 $\pm 1\%$; 重复性: 不大于 0.1×10^{-2} 或者不大于 0.5% ; 稳定性: 不超过 $\pm 1\%$
4	温湿度计 (带露点显示功能)	露点测量范围: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 露点示值误差: 不超过 $\pm 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$

7 校准项目和校准方法

7.1 校准前检查及要求

7.1.1 发生器一般具备零气露点显示功能或气体温湿度显示功能。具备零气露点显示功能的发生器,露点显示分辨力 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$,发生器产生的气体露点应在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下;具备气体温湿度显示功能的发生器,温度显示分辨力 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度显示分辨力 1% 。

7.1.2 采用催化转化法的发生器应具备催化转化炉温度显示功能,温度显示分辨力 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。催化转化炉显示温度应达到 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (或参照发生器使用说明书要求) 以上。

7.1.3 发生器铭牌标识齐全、清楚,外机箱铭牌需体现设备整机编号和催化转化炉编号,同时催化转化炉外壳也需体现编号,与外机箱的催化转化炉编号一致。

7.1.4 发生器一般具备流量、设备内部耗材预计使用寿命(时间)显示功能。

7.2 发生器输入为环境空气时的零气各组分气体的体积分数偏差、重复性和零气露点校准

7.2.1 零气各组分气体体积分数偏差

7.2.1.1 接通电源,按照发生器规定的时间预热。

7.2.1.2 接通电源,按照傅里叶红外气体分析仪(以下简称分析仪)规定的时间预热后,用附录 B 中标准气体对分析仪进行调零、量程校准。

7.2.1.3 按照图 1 要求连接各校准设备。

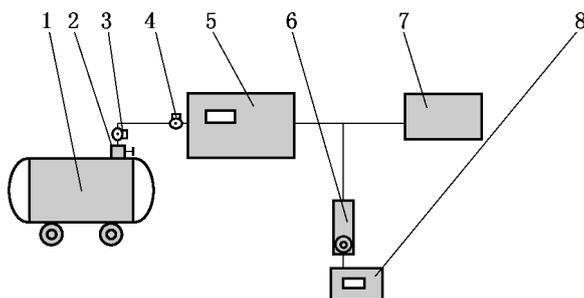


图1 发生器输入为环境空气时的校准设备连接示意图

1—压缩气源；2—压缩气源阀门；3—压缩气源调压阀；4—发生器调压阀；

5—发生器；6—带流量调节的浮子流量计；7—分析仪；8—温湿度计（带露点显示功能）

7.2.1.4 开启压缩气源的阀门，按照发生器使用说明书的要求调节压缩气源及发生器各级减压阀的压力，调节发生器每一输出通道气体流量大于或等于 4 L/min，选择一路零气输出通道，通过调节图 1 中 6 的流量计使进入分析仪的流量满足分析仪要求。

7.2.1.5 待分析仪示值稳定后，记录分析仪各组分气体体积分数值显示示值 3 次，并取算术平均值。

7.2.1.6 按公式(1)计算各组分气体体积分数偏差。

$$\Delta\varphi_i = \bar{\varphi}_{di} - \varphi_s \quad (1)$$

式中：

$\Delta\varphi_i$ ——零气校准时，第 i 组分气体体积分数偏差；

$\bar{\varphi}_{di}$ ——零气校准时，第 i 组分气体在分析仪 3 次读数的示值平均值；

φ_s ——氧气体积分数标称值默认为 20.8×10^{-2} ，其余各组分气体体积分数的标称值默认为零。

注：对 HC 校准时，

$$\varphi_{di} = \varphi_j \times 0.515$$

式中：

φ_j ——分析仪丙烷 3 次读数值， $j=1, 2, 3$ 。

7.2.2 零气各组分气体体积分数值重复性

在“7.2.1 零气各组分气体体积分数值偏差”校准的基础上，按公式 (2) 计算重复性。

$$S_i = \frac{\varphi_{di \max} - \varphi_{di \min}}{1.69} \quad (2)$$

式中：

S_i ——零气校准时，第 i 组分气体测量重复性；

$\varphi_{di \max}$ ——零气校准时，第 i 组分气体在分析仪 3 次读数的最大值；

$\varphi_{di \min}$ ——零气校准时，第 i 组分气体在分析仪 3 次读数的最小值。

7.2.3 零气露点

按图 1 将校准设备连接，在分析仪之后串联接入温湿度计，在完成 7.2.1.4 步骤的同时，记录气体温湿度计露点示值 3 次，按照公式 (3) 计算露点，即为输出零气露点。

$$\bar{T} = \frac{T_1 + T_2 + T_3}{3} \quad (3)$$

式中：

\bar{T} ——3次露点测量值的算术平均值，℃；

T_1 、 T_2 、 T_3 ——3次露点测量值，℃。

7.3 发生器输入气体为标准气体时的零气各组分气体的体积分数偏差校准

7.3.1 按照图 2 要求连接各试验设备。

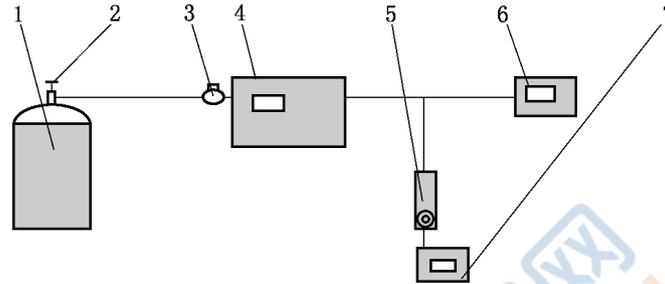


图 2 发生器输入为标准气体时的校准设备连接示意图

1—标准气体钢瓶；2—减压阀；3—发生器减压阀；4—发生器；

5—带流量调节的浮子流量计；6—分析仪；7—温湿度计（带露点显示功能）

7.3.2 开启标准气体钢瓶的阀门，分别通入 A.1 规定浓度的标准气体，按照发生器使用说明书的要求调节标准气体减压阀及发生器各级减压阀的压力；调节发生器的零气输出流量至 4 L/min，通过调节图 2 中 5 的流量计使进入分析仪的流量满足分析仪要求。

7.3.3 待分析仪示值稳定后，分别记录该通道分析仪各组分气体体积分数显示示值 3 次，并取平均值。

7.3.4 按公式 (1) 计算各组分气体体积分数偏差。

7.3.5 按照 7.3.1~7.3.4 的步骤，对于发生器的零气输出为 2 通道及以下的，选择一路零气输出通道，对于发生器的零气输出超过 2 通道的，任选二路零气输出通道进行校准。

7.4 发生器净化恢复能力

按照 7.3 步骤完成校准后，按照图 1 连接气路，发生器输入环境空气，连续吹扫 10 min 后，记录分析仪碳氢、一氧化碳、二氧化碳、一氧化氮、二氧化氮的体积分数示值。

8 校准结果的表达

发生器经校准后出具校准证书，校准证书信息应符合 JJF 1071—2010 中 5.12 的要求，校准证书内页格式可参考附录 C。

9 复校时间间隔

发生器复校时间间隔建议一般不超过一年。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

发生器校准用标准气体及其浓度要求

标准气体应是有证标准物质，并在有效期内使用。

单组分或多组分混合标准气体配制的标准值应不超过表 A.1 所规定标称值的±15%。

表 A.1 测量用标准气体的标准值

气体名称	摩尔分数	备注
一氧化碳标准气体	50×10^{-6}	以空气为平衡气
二氧化碳标准气体	$2\,000 \times 10^{-6}$	——
丙烷标准气体	100×10^{-6}	以空气为平衡气
一氧化氮标准气体	50×10^{-6}	——
二氧化氮标准气体	20×10^{-6}	——

附录 B

分析仪校准用标准气体及其浓度要求

标准气体应是有证标准物质,并在有效期内使用。

标准气体配制的标准值应不超过表 B.1 所规定标称值的 $\pm 15\%$ 。二氧化氮标准气体的标准值的相对扩展不确定度应不大于 1.5% ,其他组分标准气体的标准值的相对扩展不确定度应不大于 1% 。

表 B.1 分析仪校准用标准气体的标准值

气体名称	摩尔分数	备注
一氧化碳标准气体	20×10^{-6}	——
二氧化碳标准气体	40×10^{-6}	——
一氧化氮标准气体	20×10^{-6}	——
二氧化氮标准气体	20×10^{-6}	——
丙烷标准气体	40×10^{-6}	——
氧气标准气体	20.8×10^{-2}	——
氮气标准气体	——	高纯氮气标准气体纯度应 $\geq 99.999\%$

附录 C

校准证书(内页)内容

校准项目	技术指标		校准结果					
	偏差	重复性	输入气体为环境空气			输入气体为标准气体		
			偏差	扩展不确定度 $U(k=2)$	重复性	偏差	扩展不确定度 $U(k=2)$	重复性
$\varphi(\text{CO})$	$<1 \times 10^{-6}$	不大于 允许偏差的 二分之一						
$\varphi(\text{CO}_2)$	$<2 \times 10^{-6}$							
$\varphi(\text{NO})$	$<1 \times 10^{-6}$							
$\varphi(\text{HC})$	$<1 \times 10^{-6}$							
$\varphi(\text{NO}_2)$	$<1 \times 10^{-6}$							
$\varphi(\text{O}_2)$	不超过 标称值的 $\pm 2\%$	不大于 最大允许 误差绝对 值的二 分之一				---	---	---
露点测量值	-20℃以下					---		
发生器净化恢复能力			HC	CO	CO ₂	NO	NO ₂	

附录 D

校准原始记录

产品名称								
设备型号								
出厂编号								
生产单位								
测量气体								
环境温湿度								
校准前检查								
输入气体为环境空气								
通道	技术要求		测量值			平均值	偏差	重复性
	允许偏差	重复性	1	2	3			
HC	$<1 \times 10^{-6}$	不大于 允许偏差 的二分之一						
CO	$<1 \times 10^{-6}$							
CO ₂	$<2 \times 10^{-6}$							
NO	$<1 \times 10^{-6}$							
NO ₂	$<1 \times 10^{-6}$							
O ₂	不超过标称值的±2%	不大于最大允许误差绝对值的二分之一						
输入气体为标准气体								
通道	技术要求		测量值			平均值	偏差	重复性
	允许偏差	重复性	1	2	3			
HC	$<1 \times 10^{-6}$	不大于 允许偏差 的二分之一						
CO	$<1 \times 10^{-6}$							
CO ₂	$<2 \times 10^{-6}$							
NO	$<1 \times 10^{-6}$							
NO ₂	$<1 \times 10^{-6}$							
O ₂	不超过标称值的±2%	不大于最大允许误差绝对值的二分之一	—	—	—	—	—	—

表 (续)

发生器净化恢复能力		HC	CO	CO ₂	NO	NO ₂
输出零气的露点	露点示值					
测量值	T_1	T_2		T_3		
平均值	$\bar{T} =$					

注： $\varphi(\text{HC}) = \text{分析仪丙烷读数} \times 0.515$ 。



附录 E

傅里叶红外气体分析仪的测试方法示例

E.1 最低检出限测量

傅里叶红外气体分析仪运行稳定后，将气体通入分析仪，其中，量程为 20×10^{-6} 的气体组分通道通入体积分数为 0.5×10^{-6} 的标准气体，量程为 40×10^{-6} 的气体组分通道通入体积分数为 1×10^{-6} 的标准气体， O_2 通道通入体积分数为 0.5×10^{-2} 的氧气标准气体，每组分每间隔 5 s 记录分析仪示值 r_j （记为 1 个数据），获得 25 个数据。按公式 (E.1) 计算被测分析仪的最低检出限 D_L 。

$$\varphi_{Di} = 3 \times \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (r_j - \bar{r})^2}{n-1}} \quad (\text{E.1})$$

式中：

φ_{Di} ——被测分析仪最低检出限；

\bar{r} ——被测分析仪测量值的平均值；

r_j ——被测分析仪第 j ($j=1, \dots, n; n \geq 25$) 次测量值。

测量记录见表 E.1。

表 E.1 最低检出限测量数据

测量 次数	仪器示值					
	$\varphi(\text{NO})$ 10^{-6}	$\varphi(\text{NO}_2)$ 10^{-6}	$\varphi(\text{CO})$ 10^{-6}	$\varphi(\text{CO}_2)$ 10^{-6}	$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)$ 10^{-6}	$\varphi(\text{O}_2)$ 10^{-2}
	体积分数为 0.5×10^{-6} 的标准气体			体积分数为 1.0×10^{-6} 的标准气体		体积分数为 0.5×10^{-2} 的标准气体
1	0.49	0.49	0.50	0.99	0.99	0.52
2	0.48	0.50	0.53	1.01	1.01	0.52
3	0.52	0.52	0.52	0.98	1.01	0.55
4	0.46	0.51	0.52	1.05	1.02	0.55
5	0.55	0.54	0.50	1.04	1.05	0.55
6	0.48	0.50	0.50	1.04	1.05	0.52
7	0.50	0.48	0.53	1.01	1.04	0.55
8	0.51	0.52	0.54	1.01	1.03	0.52
9	0.52	0.54	0.55	1.05	1.01	0.54
10	0.53	0.54	0.55	1.06	1.01	0.54
11	0.55	0.53	0.54	1.08	1.06	0.55
12	0.52	0.50	0.53	1.05	1.05	0.58

表 E.1 (续)

测量次数	仪器示值					
	$\varphi(\text{NO})$ 10^{-6}	$\varphi(\text{NO}_2)$ 10^{-6}	$\varphi(\text{CO})$ 10^{-6}	$\varphi(\text{CO}_2)$ 10^{-6}	$\varphi(\text{C}_3\text{H}_8)$ 10^{-6}	$\varphi(\text{O}_2)$ 10^{-2}
	体积分数为 0.5×10^{-6} 的标准气体			体积分数为 1.0×10^{-6} 的标准气体		体积分数为 0.5×10^{-2} 的标准气体
13	0.53	0.50	0.50	1.05	1.04	0.58
14	0.47	0.50	0.50	0.99	1.05	0.52
15	0.42	0.49	0.50	0.98	1.05	0.49
16	0.51	0.49	0.49	0.98	1.05	0.51
17	0.50	0.49	0.48	0.99	1.04	0.52
18	0.51	0.49	0.51	1.01	1.03	0.52
19	0.52	0.49	0.51	1.03	1.05	0.54
20	0.52	0.51	0.54	1.01	1.06	0.52
21	0.55	0.51	0.55	1.01	1.08	0.52
22	0.53	0.53	0.55	1.00	1.04	0.54
23	0.48	0.55	0.55	0.99	1.01	0.58
24	0.49	0.51	0.54	0.99	0.99	0.58
25	0.51	0.48	0.51	0.98	0.98	0.54
平均值	0.506	0.508	0.522	1.015	1.032	0.53
标准偏差	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
最低检出限	0.09	0.06	0.07	0.09	0.08	0.07

E.2 示值误差测量

分析仪器运行稳定后,分别进行零点校准和满量程校准。对各组分通道依次通入超低浓度(体积分数为满量程值的 2.5%和 5%)、低浓度(体积分数为满量程值的 20%)、中浓度(体积分数为满量程值的 50%)和高浓度(体积分数为满量程值的 80%)的标准气体;读数稳定后分别记录各体积分数为标准气体的显示值;再通入零点气体,重复测量 3 次。按公式(E.2)计算被测分析仪测量每种体积分数为标准气体的测量误差相对于满量程的百分比 $\delta\varphi_{ik}$, $\delta\varphi_{ik}$ 为被测分析仪的示值误差。

$$\delta\varphi_{ik} = \frac{\bar{\varphi}_{dik} - \varphi_{sik}}{R_i} \times 100\% \quad k = 1, 2, \dots, 5 \quad (\text{E.2})$$

式中:

$\delta\varphi_{ik}$ —— 被测分析仪测量第 i 组分标准气体第 k 种体积分数时的示值误差;

φ_{sik} —— 第 i 组分标准气体第 k 种体积分数时标称值;

$\bar{\varphi}_{dik}$ —— 被测分析仪测量第 i 组分标准气体第 k 种体积分数时 3 次测量平均值；

R_i —— 被测分析仪第 i 组分通道满量程值。

测量记录见表 E.2。

表 E.2 示值误差测量数据

气体组分	标准值	仪器示值			平均值	示值误差
		1	2	3		
NO ^①	0.5	0.52	0.55	0.59	0.553	0.27%
	1	1.12	1.08	0.99	1.063	0.32%
	4	4.13	4.17	4.22	4.173	0.87%
	10	10.18	10.21	10.15	10.180	0.90%
	16	16.22	16.19	16.25	16.220	1.10%
NO ₂ ^①	0.5	0.56	0.53	0.55	0.547	0.23%
	1	1.09	1.11	1.05	1.083	0.42%
	4	4.11	4.07	4.05	4.077	0.38%
	10	10.12	10.08	10.06	10.087	0.43%
	16	16.27	16.31	16.26	16.280	1.40%
CO ^①	0.5	0.54	0.52	0.55	0.537	0.18%
	1	1.04	1.04	1.09	1.057	0.28%
	4	3.92	3.90	4.01	3.943	-0.28%
	10	9.97	9.84	9.88	9.897	-0.52%
	16	15.88	16.23	15.95	16.020	0.10%
CO ₂ ^①	1	1.04	1.08	1.07	1.063	0.16%
	2	2.06	2.09	2.11	2.087	0.22%
	8	8.19	8.00	8.12	8.103	0.26%
	20	20.10	20.08	20.10	20.093	0.23%
	32	31.99	32.00	32.05	32.013	0.03%
C ₃ H ₈ ^①	1	1.05	1.01	0.99	1.017	0.04%
	2	2.09	2.08	2.07	2.080	0.20%
	8	8.10	7.99	7.95	8.013	0.03%
	20	20.19	20.23	20.13	20.183	0.46%
	32	32.09	32.12	32.21	32.140	0.35%

表 E.2 (续)

气体组分	标准值	仪器示值			平均值	示值误差
		1	2	3		
O ₂ ^②	0.5	0.49	0.55	0.54	0.527	0.11%
	1	1.01	1.02	1.09	1.040	0.16%
	5	5.03	4.98	5.03	5.013	0.05%
	12.5	12.54	12.48	12.45	12.490	-0.04%
	20	19.93	19.94	19.94	19.937	-0.25%

① 组分气体体积分数的单位为 10⁻⁶。
② 组分气体体积分数的单位为 10⁻²。

E.3 重复性测量

仪器运行稳定后,对各组分通道通入示值误差测量标准气体,待读数稳定后记录显示值 φ_{ik} ;使用同一体积分数标准气体重复上述测量操作至少 6 次,按公式(5)计算被测分析仪的各个浓度下的重复性 S_{rik} (相对标准偏差)。

$$S_{rik} = \frac{1}{\varphi_{ik}} \times \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\varphi_{ikj} - \bar{\varphi}_{ik})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (\text{E.3})$$

式中:

S_{rik} —— 被测分析仪重复性;

φ_{ikj} —— 通入第 i 组分第 k 种体积分数标准气体时,分析仪第 j ($j=1, \dots, n$; $n \geq 6$) 次测量值;

$\bar{\varphi}_{ik}$ —— 通入第 i 组分第 k 种体积分数标准气体时,分析仪 n 次测量平均值。

测量记录见表 E.3。

表 E.3 重复性测量数据

气体组分	标准值	仪器示值						平均值	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
NO ^①	0.5	0.52	0.49	0.48	0.48	0.50	0.45	0.533	0.02	4.54%
	1	1.12	1.05	1.04	1.01	1.05	1.03	1.032	0.04	3.75%
	4	4.17	4.21	4.16	4.18	4.08	4.16	4.160	0.04	1.04%
	10	9.91	9.87	9.90	9.95	10.08	9.88	9.932	0.08	0.78%
	16	16.28	16.23	16.20	16.19	16.31	16.23	16.240	0.05	0.29%
NO ₂ ^①	0.5	0.49	0.53	0.55	0.53	0.56	0.54	0.487	0.02	4.80%
	1	1.03	1.01	0.98	1.02	1.06	1.09	1.050	0.04	3.56%
	4	3.96	3.93	4.03	4.08	4.05	3.96	4.002	0.06	1.49%

表 E.3 (续)

气体组分	标准值	仪器示值						平均值	标准偏差	相对标准偏差
		1	2	3	4	5	6			
NO ₂ ^①	10	10.10	10.06	10.04	10.00	10.01	10.10	10.052	0.04	0.43%
	16	16.06	16.13	16.2	16.22	16.18	16.27	16.177	0.07	0.45%
CO ^①	0.5	0.51	0.52	0.54	0.54	0.48	0.58	0.528	0.03	6.38%
	1	0.99	1.01	1.05	1.08	1.03	1.04	1.033	0.03	3.04%
	4	4.01	4.10	4.13	4.21	4.14	4.11	4.117	0.07	1.58%
	10	9.91	9.94	10.02	9.91	10.11	10.01	9.983	0.08	0.79%
	16	15.97	16.05	15.88	16.05	16.04	16.01	16.000	0.07	0.41%
CO ₂ ^①	1	0.94	0.98	0.97	0.92	0.95	1.01	0.962	0.03	3.32%
	2	2.06	1.99	2.05	2.05	2.01	1.98	2.023	0.03	1.70%
	8	8.30	8.27	8.25	8.20	8.31	8.27	8.267	0.04	0.48%
	20	20.01	19.9	19.92	19.99	19.97	19.95	19.957	0.04	0.21%
	32	31.60	31.82	31.80	31.92	31.89	31.90	31.822	0.12	0.37%
C ₃ H ₈ ^①	1	1.01	1.05	1.00	0.98	0.97	1.03	1.007	0.03	2.99%
	2	2.14	2.18	2.13	2.06	2.02	2.02	2.092	0.07	3.23%
	8	8.09	7.90	8.12	8.07	8.01	8.08	8.045	0.08	0.99%
	20	19.91	20.02	20.10	20.05	20.08	20.09	20.042	0.07	0.35%
	32	31.8	31.85	31.87	31.92	31.89	31.9	31.872	0.04	0.13%
O ₂ ^②	0.5	0.53	0.54	0.58	0.49	0.55	0.57	0.543	0.03	5.90%
	1	1.05	1.07	1.11	1.05	1.09	1.11	1.080	0.03	2.55%
	5	4.99	5.00	4.96	5.02	4.96	4.97	4.983	0.02	0.49%
	12.5	12.47	12.46	12.45	12.43	12.39	12.41	12.435	0.03	0.25%
	20	20.13	20.19	20.2	20.16	20.2	20.16	20.173	0.03	0.14%

① 组分气体体积分数的单位为 10⁻⁶。
② 组分气体体积分数的单位为 10⁻²。

E.4 稳定性测量

仪器调整零点后,按照说明书要求的流量对各组分通道通入约满量程 80% 的各组分标准气体,待仪器稳定后分别读取仪器数值 φ_{i0} ,作为初始值,每间隔 15 min 通入一次各组分标准气体,同时读取仪器稳定数值,每种标准气体读取稳定示值 4 次,让仪器连续运行 1 h,取与初始值偏离最大的值,按公式(5)计算稳定性 δ_s 。

$$\delta_s = \frac{\max |\varphi_{i0} - \varphi_{ih}|}{\varphi_{i0}} \times 100\% \quad (\text{E. 4})$$

式中：

δ_s ——稳定性，%；

φ_{i0} ——通入第 i 组分标准气体后，仪器的初始值；

φ_{ih} ——第 h 次通入第 i 组分标准气体后，仪器的稳定示值， $h=1, 2, 3, 4$ 。

测量记录见表 E. 4：

表 E. 4 稳定性测量数据

气体组分	标准值	仪器示值				初始值	稳定性
		1(15 min)	2(30 min)	3(45 min)	4(1 h)		
NO ^①	16	16.12	16.33	16.21	16.08	16.2	0.80%
NO ₂ ^①	16	16.33	16.28	16.14	16.24	16.27	0.80%
CO ^①	16	15.92	16.19	16.13	16.01	16.04	0.94%
CO ₂ ^①	32	31.86	32.06	31.87	31.97	31.96	0.31%
C ₃ H ₈ ^①	32	31.73	31.99	31.78	31.92	31.87	0.47%
O ₂ ^②	20	12.54	12.55	12.43	12.49	12.45	0.72%
① 组分气体体积分数的单位为 10^{-6} 。 ② 组分气体体积分数的单位为 10^{-2} 。							

附录 F

零气发生器气体体积分数偏差的不确定度评定

F.1 建立测量模型

F.1.1 测量模型

按照规范要求，用在有效期内有效标准气体和傅里叶红外气体分析仪等对一台零气发生器产生零气各组分气体体积分数偏差进行校准，并对体积分数偏差的扩展不确定度进行分析。

按偏差公式 (F.1) 建立测量模型。

$$\Delta\varphi_i = \bar{\varphi}_{di} - \varphi_s \quad (\text{F.1})$$

式中：

$\Delta\varphi_i$ —— 零气校准时，第 i 种气体体积分数偏差；

$\bar{\varphi}_{di}$ —— 零气校准时，第 i 种气体在分析仪 3 次体积分数读数的示值平均值；

φ_s —— 零气体积分数标称值默认为零，氧气体积分数标称值默认为 20.8%。

F.1.2 输出量合成标准不确定度计算公式

对于输出量 $\Delta\varphi_i$ 而言，各输入量 $\bar{\varphi}_{di}$ 、 φ_s 的标准不确定度互不相关时，由公式 (F.1) 依据不确定度传播律，有

$$u_c(\Delta\varphi_i) = \sqrt{c^2(\bar{\varphi}_{di})u^2(\bar{\varphi}_{di}) + c^2(\varphi_s)u^2(\varphi_s)} \quad (\text{F.2})$$

式中：

$u_c(\Delta\varphi_i)$ —— 合成标准不确定度；

$u(\bar{\varphi}_{di})$ —— 输入气体和分析仪引入的标准不确定度；

$u(\varphi_s)$ —— 零气标称值引入的标准不确定度。

F.1.3 灵敏系数

公式 (F.2) 中灵敏系数为：

$$c(\bar{\varphi}_{di}) = \frac{\partial \Delta\varphi_i}{\partial \bar{\varphi}_{di}} = 1 \quad (\text{F.3})$$

因零气体积分数标称值为零，氧气体积分数标称值为 20.8%，是常数，所以

$$c(\varphi_s) = \frac{\partial \Delta\varphi_i}{\partial \varphi_s} = 0 \quad (\text{F.4})$$

根据公式 (F.3)、公式 (F.4) 得合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta\varphi_i) = \sqrt{u^2(\bar{\varphi}_{di})} = u(\bar{\varphi}_{di}) \quad (\text{F.5})$$

F.2 输入量的不确定度来源

F.2.1 分析仪引入的标准不确定度分量 $u_1(\varphi_{di})$

根据分析仪校准证书给出的仪器各通道示值误差测量结果不确定度：丙烷通道： $U_{\text{rel}} = 1.2\%$ ($k=2$)，一氧化碳通道： $U_{\text{rel}} = 2.0\%$ ($k=2$)，二氧化碳通道： $U_{\text{rel}} = 1.7\%$ ($k=2$)，一氧化氮通道： $U_{\text{rel}} = 1.5\%$ ($k=2$)，二氧化氮通道： $U_{\text{rel}} = 2.2\%$ ($k=2$)，氧气通道： $U_{\text{rel}} = 0.6\%$ ($k=2$)，分析仪各通道引入的标准不确定度见表 F.1。

表 F.1 分析仪各通道引入的标准不确定度

通道	量程	标准不确定度
HC	1×10^{-6}	$u_{1L} [\varphi(\text{HC})_d] = (1.2\% \div 2) \times 1 \times 10^{-6} = 0.006 \times 10^{-6}$
	16×10^{-6}	$u_{1H} [\varphi(\text{HC})_d] = (1.2\% \div 2) \times 16 \times 10^{-6} = 0.096 \times 10^{-6}$
CO	1×10^{-6}	$u_{1L} [\varphi(\text{CO})_d] = (2.0\% \div 2) \times 1 \times 10^{-6} = 0.01 \times 10^{-6}$
	16×10^{-6}	$u_{1H} [\varphi(\text{CO})_d] = (2.0\% \div 2) \times 16 \times 10^{-6} = 0.16 \times 10^{-6}$
CO ₂	2×10^{-6}	$u_{1L} [\varphi(\text{CO}_2)_d] = (1.7\% \div 2) \times 2 \times 10^{-6} = 0.017 \times 10^{-6}$
	32×10^{-6}	$u_{1H} [\varphi(\text{CO}_2)_d] = (1.7\% \div 2) \times 32 \times 10^{-6} = 0.27 \times 10^{-6}$
NO	1×10^{-6}	$u_{1L} [\varphi(\text{NO})_d] = (1.5\% \div 2) \times 1 \times 10^{-6} = 0.0075 \times 10^{-6}$
	16×10^{-6}	$u_{1H} [\varphi(\text{NO})_d] = (1.5\% \div 2) \times 16 \times 10^{-6} = 0.12 \times 10^{-6}$
NO ₂	1×10^{-6}	$u_{1L} [\varphi(\text{NO}_2)_d] = (2.2\% \div 2) \times 1 \times 10^{-6} = 0.011 \times 10^{-6}$
	16×10^{-6}	$u_{1H} [\varphi(\text{NO}_2)_d] = (2.2\% \div 2) \times 16 \times 10^{-6} = 0.18 \times 10^{-6}$
O ₂	20.8%	$u_1 [\varphi(\text{O}_2)_d] = (0.6\% \div 2) \times 20.8 \times 10^{-2} = 0.06 \times 10^{-2}$

F.2.2 由重复性引入的标准不确定度分量 $u_2(\varphi_{di})$

重复性可以通过连续测量得到的测量列,采用 A 类方法进行评定。在重复测量条件下,测量 6 次气体中各组份气体的体积分数,测量数据及结果见表 F.2:

表 F.2 重复测量数据及结果

气体组分	测量值						单次实验标准偏差 s
	1	2	3	4	5	6	
HC ^①	0.74	0.31	0.5	0.35	0.3	0.49	0.168
CO ^①	0.31	0.36	0.31	0.35	0.31	0.28	0.030
CO ₂ ^①	0.53	0.43	0.43	0.32	0.43	0.43	0.066
O ₂ ^②	20.81	20.86	20.81	20.85	20.85	20.85	0.020
NO ^①	0.14	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.075
NO ₂ ^①	0.57	0.61	0.6	0.62	0.59	0.59	0.018

① 组分气体体积分数的单位为 10^{-6} 。
② 组分气体体积分数的单位为 10^{-2} 。

单次测量的实验标准偏差,按照贝塞尔公式计算,即:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\varphi_{dij} - \bar{\varphi}_{dij})^2}{n-1}} \quad (\text{F.6})$$

实际测量时,在每个测量点重复测量 3 次,则分析仪各通道重复性引入的标准不确定度为:

$$u_2 [\varphi(\text{HC})_d] = 0.168 \times 10^{-6} / \sqrt{3} = 0.097 \times 10^{-6}$$

$$u_2 [\varphi(\text{CO})_d] = 0.030 \times 10^{-6} / \sqrt{3} = 0.017 \times 10^{-6}$$

$$u_2 [\varphi(\text{CO}_2)_d] = 0.066 \times 10^{-6} / \sqrt{3} = 0.038 \times 10^{-6}$$

$$u_2 [\varphi(\text{NO})_d] = 0.020 \times 10^{-6} / \sqrt{3} = 0.043 \times 10^{-6}$$

$$u_2 [\varphi(\text{NO}_2)_d] = 0.075 \times 10^{-6} / \sqrt{3} = 0.010 \times 10^{-6}$$

$$u_2 [\varphi(\text{O}_2)_d] = 0.018 \times 10^{-2} / \sqrt{3} = 0.012 \times 10^{-2}$$

F.3 标准不确定度分量一览表

将各通道的各项标准不确定度分量 $u_1(C_{di})$ 、 $u_2(C_{di})$ 汇总见表 F.3。

表 F.3 各通道的各项标准不确定度分量汇总

不确定度分量	不确定度来源	标准不确定度值	$ c(\varphi_{di}) u(\varphi_{di})$
$u_1(\varphi_{di})$	分析仪 HC 通道引入的不确定度	$u_{1L} [\varphi(\text{HC})_d] = 0.6\% \times 10^{-6}$	0.006×10^{-6}
		$u_{1H} [\varphi(\text{HC})_d] = 0.096 \times 10^{-6}$	0.096×10^{-6}
$u_2(\varphi_{di})$	重复性引入的不确定度	$u_2 [\varphi(\text{HC})_d] = 0.097 \times 10^{-6}$	0.097×10^{-6}
$u_1(\varphi_{di})$	分析仪 CO 通道引入的不确定度	$u_{1L} [\varphi(\text{CO})_d] = 1\% \times 10^{-6}$	0.01×10^{-6}
		$u_{1H} [\varphi(\text{CO})_d] = 0.16 \times 10^{-6}$	0.16×10^{-6}
$u_2(\varphi_{di})$	重复性引入的不确定度	$u_2 [\varphi(\text{CO}_2)_d] = 0.017 \times 10^{-6}$	0.017×10^{-6}
$u_1(\varphi_{di})$	分析仪 CO ₂ 通道引入的不确定度	$u_{1L} [\varphi(\text{CO}_2)_d] = 1.7\% \times 10^{-6}$	0.017×10^{-6}
		$u_{1H} [\varphi(\text{CO}_2)_d] = 0.27 \times 10^{-6}$	0.27×10^{-6}
$u_2(\varphi_{di})$	重复性引入的不确定度	$u_{2\text{CO}_2}(C_{di}) = 0.038 \times 10^{-6}$	0.038×10^{-6}
$u_1(\varphi_{di})$	分析仪 NO 通道引入的不确定度	$u_{1L} [\varphi(\text{NO})_d] = 0.75\% \times 10^{-6}$	0.0075×10^{-6}
		$u_{1H} [\varphi(\text{NO})_d] = 0.12 \times 10^{-6}$	0.12×10^{-6}
$u_2(\varphi_{di})$	重复性引入的不确定度	$u_2 [\varphi(\text{NO})_d] = 0.043 \times 10^{-6}$	0.043×10^{-6}
$u_1(\varphi_{di})$	分析仪 NO ₂ 通道引入的不确定度	$u_{1L} [\varphi(\text{NO}_2)_d] = 1.1\% \times 10^{-6}$	0.011×10^{-6}
		$u_{1H} [\varphi(\text{NO}_2)_d] = 0.18 \times 10^{-6}$	0.18×10^{-6}
$u_2(\varphi_{di})$	重复性引入的不确定度	$u_2 [\varphi(\text{NO}_2)_d] = 0.010 \times 10^{-6}$	0.010×10^{-6}
$u_1(\varphi_{di})$	分析仪 O ₂ 通道引入的不确定度	$u_1 [\varphi(\text{O}_2)_d] = 0.06 \times 10^{-2}$	0.06×10^{-2}
$u_2(\varphi_{di})$	重复性引入的不确定度	$u_2 [\varphi(\text{O}_2)_d] = 0.012 \times 10^{-2}$	0.012×10^{-2}

F.4 合成标准不确定度

由于各标准不确定度分量相互无关，故各通道的合成标准不确定度按照公式 (F.7) 计算，计算结果见表 F.4。

$$u_c(\Delta\varphi_i) = \sqrt{u_1^2(\varphi_{di}) + u_2^2(\varphi_{di})} \quad (\text{F.7})$$

F.5 扩展不确定度

故各通道的扩展不确定度按照公式 (F.8) 计算，计算结果见表 F.4：

$$U = k \times u_c(\Delta\varphi_i) \quad k = 2 \quad (\text{F.8})$$

表 F.4 各通道的合成不确定度及扩展不确定度

通道	合成标准不确定度 $u_c(\Delta\varphi_i)$	扩展不确定度 $U(k=2)$	相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(k=2)$
HC	$u_{\text{cl}} [\Delta\varphi(\text{HC})_{\text{d}}] = 0.097 \times 10^{-6}$	0.19×10^{-6}	—
	$u_{\text{ch}} [\Delta\varphi(\text{HC})_{\text{d}}] = 0.136 \times 10^{-6}$	0.27×10^{-6}	—
CO	$u_{\text{cl}} [\Delta\varphi(\text{CO})_{\text{d}}] = 0.02 \times 10^{-6}$	0.040×10^{-6}	—
	$u_{\text{ch}} [\Delta\varphi(\text{CO})_{\text{d}}] = 0.16 \times 10^{-6}$	0.32×10^{-6}	—
CO ₂	$u_{\text{cl}} [\Delta\varphi(\text{CO}_2)_{\text{d}}] = 0.042 \times 10^{-6}$	0.084×10^{-6}	—
	$u_{\text{ch}} [\Delta\varphi(\text{CO}_2)_{\text{d}}] = 0.27 \times 10^{-6}$	0.54×10^{-6}	—
NO	$u_{\text{cl}} [\Delta\varphi(\text{NO})_{\text{d}}] = 0.044 \times 10^{-6}$	0.088×10^{-6}	—
	$u_{\text{ch}} [\Delta\varphi(\text{NO})_{\text{d}}] = 0.13 \times 10^{-6}$	0.26×10^{-6}	—
NO ₂	$u_{\text{cl}} [\Delta\varphi(\text{NO}_2)_{\text{d}}] = 0.015 \times 10^{-6}$	0.030×10^{-6}	—
	$u_{\text{ch}} [\Delta\varphi(\text{NO}_2)_{\text{d}}] = 0.18 \times 10^{-6}$	0.36×10^{-6}	—
O ₂	$u_c [\Delta\varphi(\text{O}_2)_{\text{d}}] = 0.064 \times 10^{-2}$	0.13×10^{-2}	0.61%