

《开路遥测傅立叶红外气体分析仪
校准规范》
编制说明

中国计量科学研究院

2024 年 05 月

开路遥测傅立叶红外气体分析仪校准规范

编制说明

一、 任务来源

2023 年度，全国生态环境监管专用计量测试技术委员会（MTC41）关于国家计量技术规范立项结果的公示：确定《开路遥测傅立叶红外气体分析仪校准规范》等为立项项目。

二、 规范制定的目的和意义

随着社会的发展，工业化和城市化进程持续推进，致使大气环境质量不断恶化。有害气体的排放不断增加，有害气体的排放源自工业生产、交通尾气以及燃煤等，引发了一系列健康风险，包括呼吸系统疾病、心血管问题，以及雾霾等。因此，监测和治理这些有害气体的排放对于改善空气质量、保护人类健康和维护生态系统至关重要。有毒有害物质在生产、存储、运输及使用过程中突发性事故时有发生，特征气体泄漏监测及预警则是预防危害事故发生的有效手段之一。若对这些气体的泄漏监测不到位，很容易引发安全事故，世界历史上多次发生严重的气体泄漏事故。我国也越来越重视生产安全，2020 年 4 月，国务院安委会印发《全国安全生产专项整治三年行动计划》，对高风险的行业进行安全整治，其中便提出要推进完善对可燃、有毒气体泄漏的检测监测系统。所以，对气体泄漏监测设备的需求越来越大，对气体泄漏监测技术的要求越来越高。传统点探测仪器与普通红外热像仪已经无法满足常态化监测的需求，而开路遥测傅立叶红外光谱法作为独立高速气体检测技术，可测量光程范围内气体（NO_x 或 NH₃, SO₂, 挥发性有机物、碳氢化合物等多种）的浓度，它克服了以往检测技术中催化类元件容易中毒老化和易受环境因素影响的缺点，同时还具有非接触式远距离测量、响应速度快、灵敏度和光谱分辨率高等优点。开路气体检测技术还能应用于固定点式探测器无法适应的环境，如有毒气体存在，水喷淋和极度恶劣的温度条件下，目前已经应用在工业、化工厂区无组织排放、生产车间有毒有害气体监测、环境空气质量监测、城市污水处理、垃圾填埋场恶臭气体排放监测、大气温室气体监测等领域。

2013年，环境保护部发布了 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》，包含了开放光程分析仪器，针对开放光程分析仪的测量范围、零点噪声、最低检出限、示值误差等性能指标做出了相关规定，为该类仪器质量提升提供了重要技术抓手。2017年，国家质量监督检验检疫总局与国家标准化委员会发布 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》，对开放路径可燃气体探测器的准确度、灵敏度、稳定性、环境试验等指标做出规定。但相较于国外，我国在开路遥测分析仪器领域的标准化工作起步较晚，美国在1999年发布 EPA/625/R-96/010b《Compendium Method TO-16 Long-Path Open-Path Fourier Transform Infrared Monitoring of Atmospheric Gases》，2007年发布了 ANSI/ISA 6325-2007《Performance Requirements for Open Path Combustible Gas Detectors》与 ASTM E1865-97(2007)《Standard Guide for Open-Path Fourier Transform Infrared (OP/FT-IR) Monitoring of Gases and Vapors in Air》等，这些标准对开路傅立叶红外气体分析仪的算法、影响因素、精度控制以及性能要求等，都有较为明确的规定，为该类仪器的技术进步与质量提高，提供了很好的技术引领作用。目前我国针对傅立叶红外气体分析仪的标准化工作尚处于迎头追敢阶段，尤其是在计量技术规范制订方面还是空白。

虽然该类仪器目前的定位主要是预警监测，但随着该类仪器应用领域的不断扩宽以及我国空气质量持续改善行动计划的深入推进，对该类仪器技术及监测数据质量要求不断提高，而该类仪器又不同于一般的点位监测设备，它侧重于线源、面源甚至立体源监测，尤其是进行计量溯源时，往往是通过等效浓度/积分浓度进行量值表征，易受背景气体、杂散光、开放光程光强衰减以及环境条件等因素影响，开展计量溯源有一定技术难度。因此，亟需开展针对开路遥测仪器的计量技术与计量标准的制订工作。

三、研究原则和依据

1. 本规范在研究制定中应遵循以下基本原则：

a) 本规范编写格式应符合 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》等规范的规定。

- b) 本规范要与国家的节能政策、环境保护政策等相一致；
- c) 本规范要与已颁布实施的相关标准进行衔接；
- d) 本规范规定的技术内容及要求应科学、合理，具有适用性和可操作性。

2. 本规范研究编写的依据

在规范编写过程中，本规范参考了 JJJG 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》、RJGF 060-2021《开放式长光程挥发性有机化合物监测仪》。

四、规范研究内容

1 范围

大多仪器设备厂家标称的仪器可探测开放路径为 500 米，也有声称可测量 1000 米或其他，鉴于验证试验以及实际操作的可行性，本着覆盖绝大多数设备的原则，制定本规范适用于开放路径不大于 500 米，主动式分析仪，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

本规范引用了以下相关文件的术语条款、技术指标或测量方法：

JJJG 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/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》

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

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》

技术指标及要求参照中环协认证技术规范 RJGF 060-2021《开放式长光程

挥发性有机化合物监测仪》中相关性能要求，并结合以往实验室检测该类仪器的检测结果，制定示值误差、重复性、稳定性和漂移的限值为 $\pm 10\%$ 、 5% 、 $\pm 2\%FS$ 和 10nmol/mol （稳定性限值参照 JJG 551-2021 《二氧化硫气体检测仪检定规程》等）。

3 术语和定义

3.1 积分浓度

1) 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，3.2 条款对积分浓度的定义如下：

积分浓度 integral concentration

可燃气体的浓度沿光路长度的数学积分值。

注 1：爆炸下限(LEL)为可燃气体或蒸气在空气中的最低爆炸浓度。

注 2：可燃气体的浓度以 LEL 为单位，光路长度以 m 为单位，积分浓度以 $LEL \cdot m$ 为单位。

2) GB / T20936.4-2017，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，3.4.5 条款对积分浓度定义为

3.4.5

积分浓度 integral concentration

沿光路的气体浓度积分值。

注 1：单位是浓度乘路径距离。例如，可燃性气体的积分浓度单位用 $LEL \cdot m$ 表示；有毒气体的积分浓度单位用 $\text{ppm} \cdot m$ 表示。

注 2： $100\%LEL \times 1 m = 1 LEL \cdot m$ ；

$10\%LEL \times 10 m = 1 LEL \cdot m$ 。

鉴于开路傅立叶红外气体分析仪测量气体种类不限于可燃气体，因此采用 GB/T 20936.4-2017 中对积分浓度的表述。

3.2 等效浓度

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》中 3.13 条款对“等效浓度”定义如下：

3.13

等效浓度 equivalent concentration

在仪器测量光路中放置校准池，通入标准气体，根据测量光程与校准池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。本标准中所有适用于开放光程仪器技术指标检测方法的标准气体浓度值均为等效浓度值。

参照以上定义，根据 GB/T 20936.4-2017 中对“光路”和“气室”“开放路径”的定义，以及根据 GB 15322.4-2019 中对“光路长度”的定义综合修改采

用。

3.5.1

开放路径 open path

穿越被检测大气区域、且气体在区域大气中自由移动的空间距离。

3.5.3

光路 optical path

从光发射器到光接收器的光辐射所途经的路径。

注：根据仪器的形式不同，光辐射可能穿越开放路径一次、两次或多次。

3.5.10

气室 gas cell

端部透明的密封的外壳(能够充入试验气体)。

GB 15322.4-2019 中对光路长度的定义

3.1

光路长度 optical path length

发射装置、接收装置(或反射装置)间探测光束的传播距离。

4 概述

主要介绍了分析仪的原理和结构组成，主要分为两种结构，光源和干涉仪同在发射端，以及分别在发射端和接收端。

5 计量性能

主要包括检出限、示值误差、重复性和稳定性，示值误差是仪器准确度的重要表征指标，重复性是考察仪器随机因素对示值的快变化，稳定性（量程漂移）是考察仪器在基线噪音、测量环境影响下较长时间示值的慢变化，检出限则是衡量仪器测量下限能力的主要指标。考虑该类仪器主要被应用于园区、厂界等污染物浓度较低的监测环境，而开路监测又容易受到背景环境的影响，因此，非常有必要对上述计量特性进行校准评价。参照中环协认证技术规范RJGF 060-2021《开放式长光程挥发性有机化合物监测仪》中相关性能要求，并结合实验室检测该类仪器的检测结果（表1），暂定指标限值为检出限20nmol/mol、示值误差 $\pm 10\%$ 、重复性5%、稳定性 $\pm 2\%FS$ （稳定性限值参照JJG 551-2021《二氧化硫气体检测仪检定规程》等）。

表 1 示值误差试验数据

序号	特征物质	示值误差	重复性	稳定性	检出限
仪器 1	C ₂ H ₂	1.2%	0.9%	/	7.7nmol/mol
	C ₂ H ₄	0.8%	0.5%		10.9nmol/mol
	C ₂ H ₆	4.4%	3.6%		11.7nmol/mol
	C ₄ H ₆	-3.7%	1.4%		4.5nmol/mol
仪器 2	C ₂ H ₂	-6.8%	1.3%		2.7nmol/mol
	C ₂ H ₄	-6.5%	1.3%		3.4nmol/mol
	C ₂ H ₆	5.5%	0.9%		3.5nmol/mol
	C ₄ H ₆	6.5%	1.1%		3.6nmol/mol
仪器 3	CH ₄	3.2%	0.3%		2.7nmol/mol
	CO	6.4%	0.3%		1.5nmol/mol
	N ₂ O	-5.3%	0.3%		0.7nmol/mol
	C ₂ H ₄	-4.2%	0.2%		0.1nmol/mol
	C ₂ H ₂	5.1%	0.3%		2.6nmol/mol
	C ₂ H ₆	-4.7%	0.6%		2.8nmol/mol
	C ₄ H ₆	8.5%	0.4%		3.3nmol/mol
仪器 4	CH ₄	-3.8%	0.8%		7.3nmol/mol
	CO	-2.2%	0.3%		2.0nmol/mol
	N ₂ O	-9.4%	0.5%		9.6nmol/mol
	C ₂ H ₄	2.3%	0.4%		3.1nmol/mol
	C ₂ H ₂	6.4%	0.5%		2.6nmol/mol
	C ₂ H ₆	-6.0%	0.5%		2.7nmol/mol
	C ₄ H ₆	8.7%	0.5%		3.4nmol/mol

六 校准条件

6.1 环境条件

根据分析仪实际使用环境为室外，因此规定校准环境温度：（-10~40）℃；相对湿度：≤85%；大气压：（86~106）kPa；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

考虑环境空气中常规监测污染物，包括 SO₂、NO₂、CO、NH₃ 等；考虑 EPA

等标准建议，还可选择： C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_4H_6 ；又考虑空气中在 VOCs 中占比的有 CH_4 、 C_6H_6 等物质。因此制定测试气体种类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，可以是单一气种，也可以是混合气种。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或洁净空气；

使用动态稀释仪稀释高浓度气体时，规定流量误差不大于 $\pm 1\%$ ，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以上对气体标准物质的要求。

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 (50~500)mm, 扩展不确定度不大于 0.1mm, $k=2$ ；
- (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。

由于现场试验需要测量或者设定分析仪开放路径，现场使用激光测距仪测量发射器与接收器之间的轴向空间距离。要求测距仪量程上限 ≥ 500 m，最大允许误差： ± 0.1 m。

7 校准项目和校准方法

7.1 检出限

鉴于开放路径较长，环境背景气体影响较大，相对于开放路径，将气室中充入零气或者规定检出限 3~5 倍浓度的标准气体意义不大，因此采用测量环境背景气，以 11 次测量值 3 倍标准偏差表征检出限 R_{DL} 。

7.2 示值误差

环境背景对仪器测量影响较大，环境背景值还存在较大的波动，当监测浓度较低的情况下，就必须要考虑背景值的影响，将其修正或扣除，否则会对校准结果产生较大的影响。根据相关试验结果，发现扣除背景和不扣除背景，其示值误差结果差异较大，因此，在校准规范制订过程中，有必要将背景值引入计算并扣

除。

因此规定测量过程中，先测量环境背景值，再测量相应的标准气体值，以测量标准气体时仪器示值减去背景测量值之差，做为该次测量的实际读数，重复以上步骤 2 次，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。

7.5 重复性

考虑仪器背景气体浓度量值变化包含在重复性测量结果中，因此重复性测量时不再考虑背景气体变化影响，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。计算相对标准偏差作为重复性

7.6 稳定性

考虑该类设备测试场地及工作量问题，稳定性测量主要涉及短期稳定性，由于背景环境的影响，仅测试量程漂移，并需要考虑并扣除测试时环境背景气体浓度变化的影响，每间隔1h重复测量背景气浓度值与约为满量程80%标准气体浓度值，并连续运行6h，测量分析仪量程漂移，用量程漂移评价分析仪稳定性。

8 相关试验

因为开放光路设备具有快速、可移动的监测特点，同一台设备改变光程后对测量结果会产生多大影响，是否需要重新校准？这是很有必要研究的计量技术问题。项目组选择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、杭州泽天春来科技股份有限公司三家公司生产的共 3 台开放光路傅立叶变换气体监测仪进行了 75m（中国科学院合肥物质科学研究院）、80m（杭州泽天春来科技股份有限公司）、150m（中国科学院合肥物质科学研究院）、300m（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）和 500m（杭州谱育科技发展有限公司）开放光程的试验验证。

试验发现：如果在某一光程条件下对仪器进行校准后，可以保证仪器的计量性能可靠，在此基础上改变光程直接通标气进行测量，得出的等效浓度值将会出现较大偏离，有时示值误差甚至超过 100%，光机所和谱育的设备都出现了类似问题，泽天设备因为楼顶平台空间有限，只进行了 80m 的试验。即便是改变光

程重新校准，也不能确保每一个光程的试验结果都符合拟定的计量性能要求（图1、图2）。从图一中可以看出 300m 光程的示值误差都符合拟定限值的要求，150m 约有一半数据符合限值要求，75m 光程大约只有三分之一符合要求；图二中两个光程的示值误差都约有 80%合格。从具体特征物来看，安光所设备中，NH₃和混合标气中 C₂H₂ 不合格率较高，并且很多误差值超过了 40%；谱育设备中，NH₃和 SO₂ 不合格率较高。基本可以说明氨气不适合做特征物，因其具有较强的吸附性。

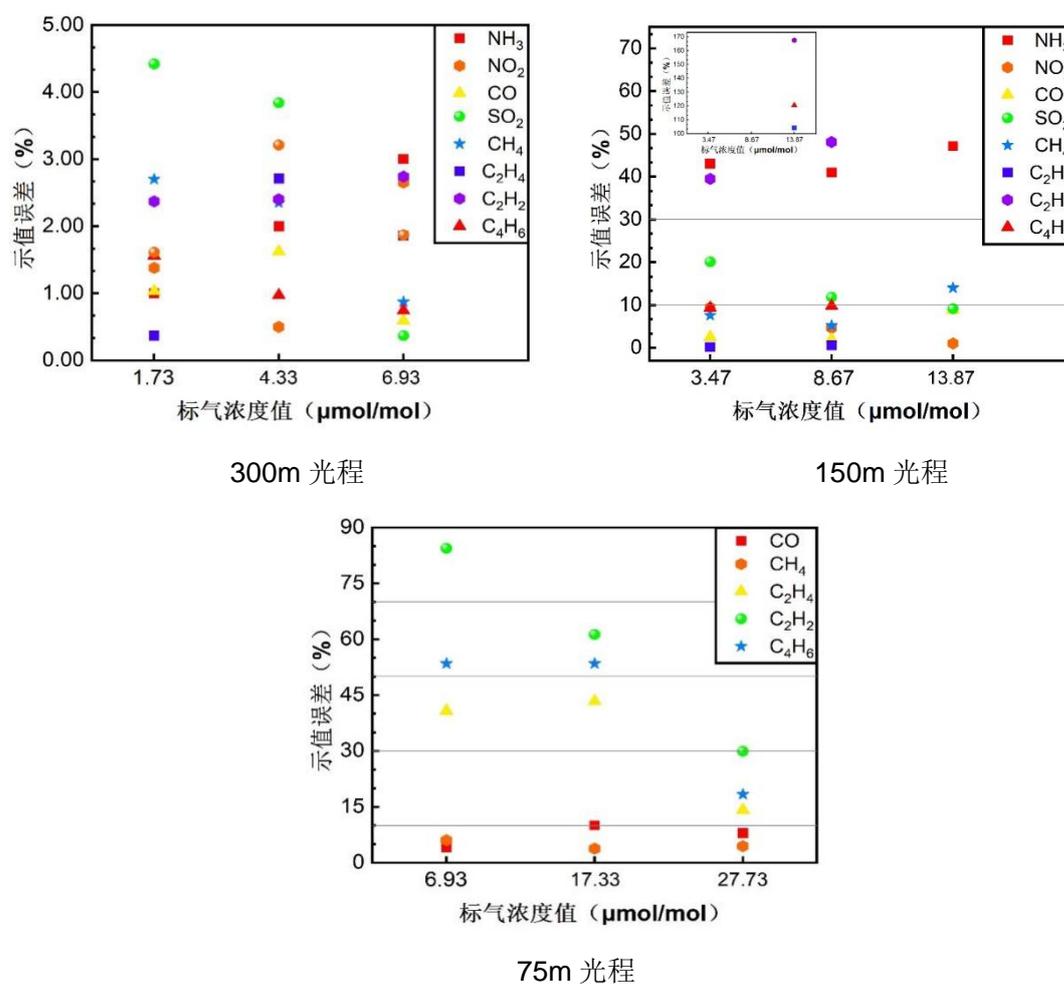


图 1 安光所不同光程示值误差结果

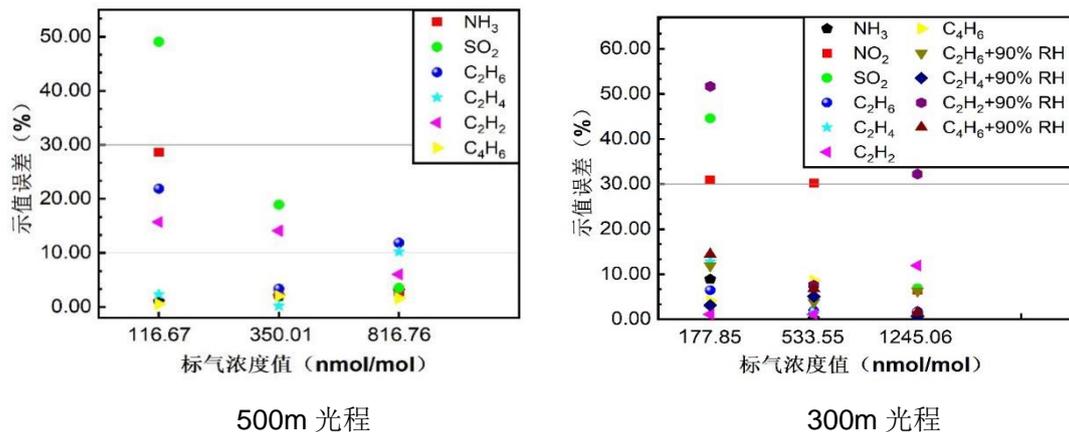


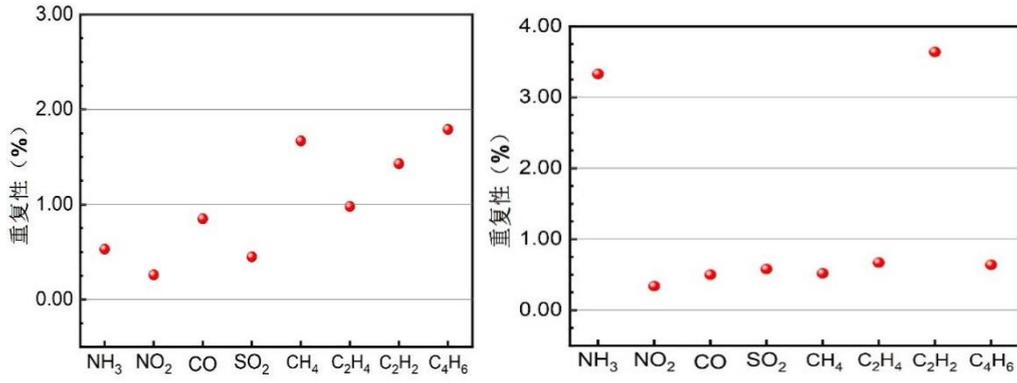
图 2 杭州谱育不同光程示值误差结果

湿度影响试验

高湿环境中水蒸气的吸收特征峰可能会淹没或重叠被测气体的特征峰，湿度变化也会导致光学干扰，影响光路传输和反射，最终影响测量结果。但由于开放路径较长，在几百米的开放路径中增加气室有效长度的湿气，对整个测量路径来说，意义不大，而实际测量中也不好获得在几百米的试验场地实现整个开放路径的高湿度试验，因此，在规范文本正文中暂不考虑水分影响试验，同理，二氧化碳气体影响试验也将不体现在规范中。

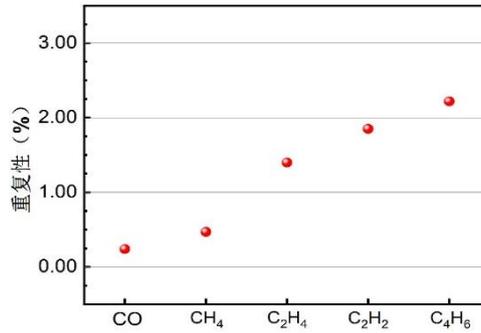
实验室试验结果与现场结果的对比

对比表 1 与图 1、图 2 可以看出：实验室条件下，因为没有室外复杂环境及长光程的影响，每台设备的示值误差都可以满足 $\pm 20\%$ 的要求，现场条件下，约 60%的示值误差满足限值要求；对比表 1 与图 3、图 4 可以看出：实验室条件下的重复性优于现场条件下的结果，进一步说明了室内环境对开路仪器的影响较小，同时也可以看出：现场条件下的重复性也可以满足拟定限值要求；对比表 1 与图 7 可以看出：实验室条件与现场条件下的检出限结果相当；对比图 5、图 6 可以看出：谱育稳定性基本都满足拟定要求，泽天稳定性约 40%左右满足要求，并且基本都集中在中低等效浓度。从而可以看出拟定的计量特性基本能满足实际需要。



300m 光程

150m 光程



75m 光程

图 3 安光所不同光程重复性结果

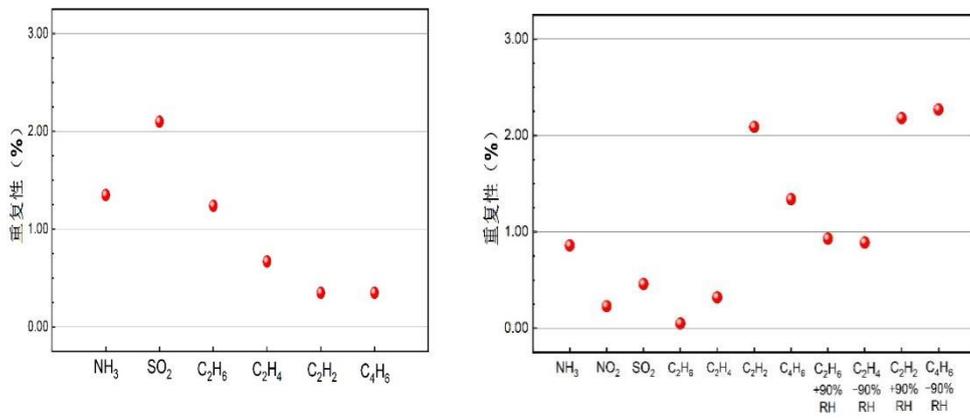


图 4 谱育不同光程重复性结果

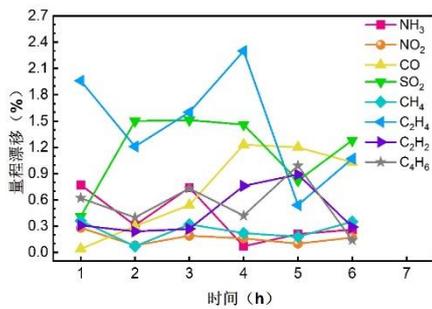


图 5 安光所 300m 稳定性结果

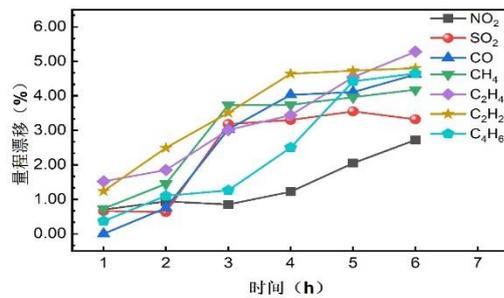
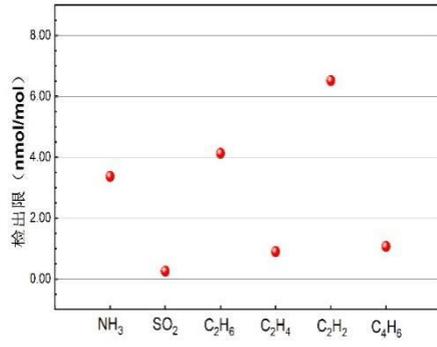
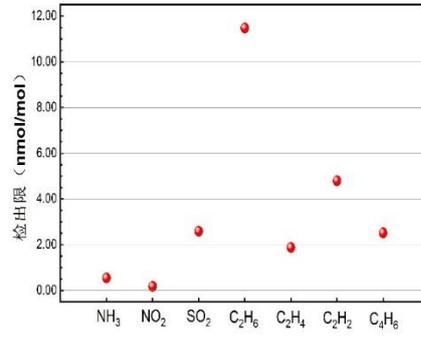


图 6 泽天 80m 稳定性结果



500m 光程



300m 光程

图 7 谱育不同光程检出限结果