气体分析仪器的校准方法与误差评估

宋建平　李志宏

乌兰察布市产品质量计量检验检测中心　内蒙古　乌兰察布　012000

摘　要：本文聚焦气体分析仪器的校准方法与误差评估。先阐述仪器基于气体特性，经采样、分离等环节工作及常见类型。接着介绍标准物质、对比等校准方法。深入分析仪器本身、环境等因素导致的误差来源。详细说明绝对误差等表示方法、不确定度评估流程及误差传递与合成方式。旨在为气体分析仪器的精准校准与误差控制提供全面指导，保障检测结果准确可靠。

关键词：气体分析仪器；校准方法；误差评估

引言：气体分析仪器在环保、化工等诸多领域应用广泛，其检测结果的准确性至关重要。准确的检测结果有助于企业把控生产质量、保障环境安全。然而，仪器在使用过程中会因多种因素产生误差，影响检测的可靠性。因此，对气体分析仪器进行科学合理的校准，并准确评估其误差，成为确保仪器性能稳定、检测数据精准的关键环节，对推动相关行业发展意义重大。

1 气体分析仪器概述

1.1 工作原理

气体分析仪器的工作原理核心是基于气体组分的物理特性或化学特性，将气体样品的组分信息转化为可测量的信号，并通过信号处理与分析得到最终的检测结果。不同类型的仪器原理存在差异，但整体可分为采样、分离、检测、信号处理四个关键环节。首先通过采样系统将目标气体样品引入仪器，去除杂质、水分等干扰物质；随后若需多组分分离，可通过色谱柱等分离装置将混合气体中不同组分逐一分离；接着检测系统根据组分特性（如光学吸收、电化学反应、热传导差异等）产生对应信号，如光学类仪器利用气体对特定波长光的吸收程度与浓度的线性关系，电化学类仪器通过组分与电极的反应产生电流信号；最后经放大、滤波、换算等信号处理过程，将原始信号转化为直观的浓度值或组分信息，通过显示屏、打印机等设备输出，确保分析结果精准、可靠且易于读取。

1.2 常见类型

根据检测原理、应用场景及检测组分的不同，气体分析仪器可分为多种常见类型，每种类型均有其专属优势与适用范围。其中，光学类气体分析仪应用最广泛，包括红外气体分析仪、紫外-可见分光光度计、激光气体分析仪等，主要用于检测气体组分的浓度，具有灵敏度高、响应速度快、不干扰样品等特点，适用于环保、化工等领域的多组分检测[1]。电化学类气体分析仪则通过电极反应检测目标组分，如氧气分析仪、有毒有害气体检测仪，具有体积小、成本低、响应迅速的优势，多用于现场安全监测。还有热导式气体分析仪、色谱法气体分析仪、质谱法气体分析仪等，分别适用于常量气体、复杂混合气体、痕量气体的检测，可根据实际检测需求选择合适的仪器类型。

2 气体分析仪器的校准方法

2.1 标准物质校准法

标准物质校准法是气体分析仪器最常用、最精准的校准方法，其核心原理是利用已知组分、准确浓度的标准气体作为参照，对比仪器的检测结果与标准值，调整仪器参数以达到校准目的。该方法需遵循“量值溯源”原则，所选用的标准气体需经过权威机构认证，浓度不确定度符合校准要求，且与仪器检测的目标组分、浓度范围一致。校准过程中，先将标准气体通过采样系统引入仪器，待仪器读数稳定后，记录仪器显示值与标准气体的实际浓度值，计算两者的偏差；若偏差超出允许范围，需逐一对仪器的检测系统、信号处理系统等进行调整，重复校准操作，直至仪器显示值与标准值的偏差在规定范围内。该方法操作简便、校准精度高，适用于各类气体分析仪器的定期校准，是保障仪器测量准确性的核心手段。

2.2 对比校准法

对比校准法适用于无对应标准气体、或标准气体难以获取的场景，其核心原理是将待校准仪器与一台经过标准物质校准、性能稳定的基准仪器，同时检测同一份

均匀的气体样品，通过对比两台仪器的检测结果，判断待校准仪器的偏差并完成校准。校准前需确保两台仪器的检测条件一致，包括采样流量、检测温度、压力等参数，避免环境因素和操作因素对校准结果产生干扰。校准过程中，重复检测多份同一样品，记录两台仪器的每次检测值，计算待校准仪器与基准仪器检测结果的平均偏差、相对偏差；若偏差超出允许范围，调整待校准仪器的参数，再次进行对比检测，直至偏差符合要求。该方法无需标准气体，操作灵活，但其校准精度受基准仪器性能影响较大，适用于现场应急校准或特定场景下的临时校准[2]。

2.3 其他校准方法

除标准物质校准法和对比校准法外，气体分析仪器还有多种辅助校准方法，主要适用于特定类型仪器或特殊场景，补充前两种方法的不足。其中，零点校准法是最基础的辅助校准方法，适用于所有气体分析仪器，原理是利用纯净的惰性气体（如氮气）作为零点气体，引入仪器后将仪器读数调整为零，消除仪器的零点漂移误差，确保低浓度检测的准确性，通常需与其他校准方法配合使用。此外，还有跨度校准法，通过高低两个浓度点的标准气体进行校准，建立仪器检测值与实际浓度值的线性关系，适用于线性响应的仪器。对于电化学类仪器，还可采用电解质更换校准法，通过更换新鲜电解质、调整电极状态完成校准；色谱类仪器可采用色谱柱校准法，检查色谱柱分离效果并调整参数，确保分离与检测精度，这些方法可根据仪器类型和校准需求灵活选用。

3 气体分析仪器误差来源分析

3.1 仪器本身误差

仪器本身误差是气体分析仪器误差的主要来源之一，源于仪器自身的设计缺陷、零部件性能损耗及装配精度不足，属于系统性误差，难以通过操作调整完全消除，只能通过定期校准和维护降低影响。主要包括三个方面：一是检测系统误差，如传感器老化、检测器灵敏度下降、光学元件磨损或污染，导致检测信号失真，影响测量精度；二是信号处理系统误差，如放大器漂移、模数转换精度不足、数据处理算法偏差，导致原始信号转化为检测结果时出现偏差；三是仪器结构误差，如采样管路泄漏、阀门密封性差、气路堵塞，导致气体样品传输不畅、混合不均，或外界空气渗入，影响样品的真实性。另外，仪器出厂时的校准偏差、长期使用后的性能衰减，也会导致本身误差增大，需通过定期检修、更换损耗零部件、重新校准等方式控制误差。

3.2 环境因素误差

环境因素误差是指仪器使用环境的各项参数偏离标准工作条件，导致仪器检测结果出现偏差，属于随机性误差，可通过控制环境条件减少影响。主要影响因素包括温度、湿度、压力、电磁干扰等。温度偏差会影响仪器内部电子元件的性能、气体的物理特性（如密度、扩散速度）及化学反应速率，如高温会导致传感器灵敏度下降，低温会影响气路畅通性；湿度超标会导致光学元件受潮、电极腐蚀，影响检测信号的稳定性，还可能导致气体样品中水分凝结，改变样品浓度；环境压力偏离标准值会影响气体的体积、浓度，导致采样流量不稳定，进而影响检测结果；电磁干扰（如附近大功率设备、电线产生的干扰）会干扰仪器的信号处理系统，导致数据波动、读数失真[3]。环境中的灰尘、腐蚀性气体也会损坏仪器零部件，间接增大误差，需为仪器提供符合标准的工作环境，必要时配备恒温、恒湿、抗干扰设备。

3.3 操作因素误差

操作因素误差源于操作人员的操作不规范、专业技能不足，属于人为误差，可通过规范操作、加强培训完全避免。主要体现在四个方面：一是采样操作误差，如采样点选择不当、采样时间不足、采样管路清洗不彻底，导致采集的样品无法反映真实气体状态；二是仪器操作误差，如开机后未进行预热、校准操作不规范、参数设置错误，导致仪器无法正常工作或检测结果偏差；三是样品处理误差，如样品过滤、干燥不彻底，未去除杂质、水分等干扰物质，影响检测精度；四是读数与记录误差，如未待仪器读数稳定就记录数据、读数时视线偏移、记录过程中出现笔误，导致检测数据失真。另外，操作人员对仪器的维护保养不及时，也会间接导致操作误差增大，需加强操作人员的专业培训，规范操作流程。

3.4 气体样品因素误差

气体样品因素误差是指气体样品本身的特性的差异或样品在传输、储存过程中发生变化，导致仪器检测结果与实际情况不符，属于系统性或随机性误差，需通过规范样品采集与处理流程控制。主要包括三个方面：一是样品代表性不足，如混合气体未充分均匀、采样点未覆盖目标区域，导致采集的样品组分、浓度与实际气体不一致；二是样品干扰因素，如样品中含有与目标组分性质相似的杂质，或含有腐蚀性、吸附性物质，会干扰仪器的检测过程，导致信号失真，如杂质气体与目标

组分同时吸收特定波长的光，影响光学类仪器的检测结果；三是样品传输与储存误差，如样品在传输过程中发生泄漏、扩散，或在储存过程中与容器发生反应、组分挥发，导致样品浓度、组分发生变化。样品的温度、压力与仪器标准工作条件不符，也会导致检测结果出现偏差，需确保样品采集、传输、储存过程规范，减少样品本身对检测结果的影响。

4 气体分析仪器误差评估方法

4.1 误差的表示方法

气体分析仪器误差的表示方法主要有三种，分别用于不同场景，能清晰反映仪器检测结果的偏差状况，为误差评估和仪器校准提供依据，三者相互补充、各有特点。一是绝对误差，指仪器检测值与被测量的真实值（或标准值）之间的差值，其正负体现偏差的方向，绝对值体现偏差的大小，适用于直观判断单次检测结果的偏差程度，单位和检测值相同。二是相对误差，指绝对误差与真实值（或标准值）的比值，通常以百分数呈现，适用于对比不同浓度、不同类型检测结果的偏差程度，能消除检测值量级带来的影响，更具可比性。三是引用误差，指绝对误差与仪器量程上限的比值，以百分数表示，适用于评估仪器在整个量程范围内的误差情况，是仪器性能指标的关键体现，方便不同量程仪器的性能比较。

4.2 不确定度评估

不确定度评估作为气体分析仪器误差评估的核心环节，有着至关重要的意义。它能够量化检测结果的分散性，直观反映检测结果的可靠程度。这里需要明确它与误差的区别，误差是检测值与真实值之间的差值，而不确定度则是对检测结果可靠性的一种合理怀疑。其评估过程需严格遵循统一的标准流程。首先要全面识别不确定度来源，这需要深入分析仪器本身性能、所处环境条件、操作人员手法以及样品特性等所有可能导致检测结果分散的因素，并明确各因素对结果的影响程度。接着量化各不确定度分量，通过精心设计的实验测量、大量的数据统计分析等方式，计算每个误差来源对应的不确定度分量，像仪器重复性误差对应 A 类分量，标准物质浓度偏差对应 B 类分量[4]。随后合成标准不确定度，依据各分量之间的相关性，采用方和根法将所有不确定度分量进行合成。最后确定扩展不确定度，把合成标准不确定度乘以包含因子，通常取 2 以对应 95% 的置信概率，最终得到的扩展不确定度作为检测结果可靠性的最终量化指标，为检测结果的科学应用提供坚实依据。

4.3 误差传递与合成

气体分析仪器的检测结果是多个环节共同作用的产物，每个环节产生的误差都会传递到最终结果中，误差传递与合成就是分析各环节误差的传递规律，计算最终检测结果的总误差，为误差控制提供方向。误差传递分为系统误差传递和随机误差传递，系统误差具有确定性、可重复性，传递规律可通过函数关系推导，如检测结果与采样流量、检测时间呈线性关系时，系统误差按线性关系传递；随机误差具有随机性、分散性，传递规律需通过统计方法分析，通常采用方差传递公式计算。误差合成是将各环节传递到最终结果的误差分量，按一定规则合并为总误差，常用的合成方法有方和根法（适用于各误差分量相互独立的情况）和算术合成法（适用于各误差分量同向、相互关联的情况）。实际应用中，需先判断各误差分量的相关性，选择合适的合成方法，准确计算总误差，明确误差的主要来源，针对性采取校准、维护等措施，降低总误差。

结束语

气体分析仪器的校准与误差评估是保障检测精准性的关键。通过标准物质、对比等多种校准方法，可有效调整仪器参数。深入剖析误差来源，采用合适的误差表示、不确定度评估及误差传递合成方法，能全面掌握仪器误差状况。未来，随着技术发展，需不断优化校准与评估方法，提高仪器性能，为各领域提供更准确可靠的气体检测数据，推动行业持续进步。

参考文献

[1] 王东丽. 甲烷红外气体分析仪的校准 [J]. 化学分析计量,2025,34(12):114-119.

[2] 王志敏, 周新奇, 陈磊, 等. 傅里叶红外气体分析仪在零气发生器校准中的应用 [J]. 分析仪器,2025(3):47-51.

[3] 王琳, 刘洋. 气体检测报警器和气体分析仪检定校准的注意事项 [J]. 品牌与标准化,2024(3):213-215.

[4] 刘学恩. 挥发性有机气体分析仪的校准 [J]. 品牌与标准化,2022(z2):71-73.