



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-202X

环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统校准规范

Calibration Specification for high-precision monitoring system of carbon dioxide and methane by spectroscopy method

(初稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

环境空气二氧化碳、甲烷高 精度光谱监测系统校准规范

Calibration Specification for high-precision

monitoring system of carbon dioxide and methane

by spectroscopy method

JJF XXX—XXXX

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

中国环境监测总站

参加起草单位：江苏省计量科学研究院

山西省计量学科研究院

上海市环境监测中心

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：

毕哲（中国计量科学研究院）

师耀龙（中国环境监测总站）

参加起草人：

王德发（中国计量科学研究院）

蔡治强（江苏省计量科学研究院）

徐驰（中国环境监测总站）

宋福胜（山西省计量科学研究院）

杨勇（上海市环境监测中心）

目 录

目录

引 言	II
1 范围	3
2 引用文件	3
3 术语和定义	3
4 概述	4
5 计量特性	5
6 校准条件	5
7 校准项目和校准方法	6
8 校准结果表达	7
9 复校时间间隔	8
附录 A 校准结果的不确定度评定示例	9

引 言

本规范是针对环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统制定的计量校准规范。本规范依据 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》和 JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》编写。

本规范为首次发布。

环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统校准规范

1 范围

本规范适用于环境空气二氧化碳（CO₂）、甲烷（CH₄）浓度测量结果的计量可比性目标分别为 $\pm 0.1\mu\text{mol/mol}$ ， $\pm 2\text{nmol/mol}$ 的监测系统的校准。本规范中，高精度光谱法包括：光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法和量子级联，CO₂ 校准区间为 $250\mu\text{mol/mol}$ - $800\mu\text{mol/mol}$ ，CH₄ 校准区间为 $1.3\mu\text{mol/mol}$ - $4\mu\text{mol/mol}$ 。其它类型的测量方法或浓度区间可参照本规范开展。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

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》

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

3.1 光腔衰荡光谱法 cavity ring-down spectroscopy

基于单波长激光光束进入光腔在腔镜之间来回发射震荡，切断光源后其能量随时间而衰减，衰减时间与光腔自身的损耗和腔内介质吸收相关的原理，特定光腔自身的损耗为常量，光能量的衰减与腔室内介质的含量成比例，以此定量被测组分含量的方法。

3.2 离轴积分腔输出光谱法 Off-axis integrated cavity output spectroscopy

根据目标物质的特征吸收光谱，使特定波长的激光偏离光轴入射充有样气的高精密谐振光腔，在高效反射镜的作用下不断反射，通过测量和比较入射光和透射光的强度，从而得到样气中目标物质的浓度的光谱测量方法。

3.3 量子级联 Quantum Cascade Laser

信号发生器产生调制信号（低频扫描锯齿波和高频调制正弦波）同时加载至

激光器上,经调制的激光被气体吸收后由红外探测器探测,然后锁相放大器解调出各阶次谐波信号,根据二次谐波信号与气体浓度成正比的关系实现气体浓度的测量。

3.4 标准气体 standard gas

指经过可靠的量值溯源程序认可的气体标准物质。该气体标准物质通过光谱法分析定值,其浓度需追溯到我国参与国际计量委员会物质质量咨询委员会或国际计量局组织的国际比对。

3.5 最大允许测量误差 maximum permissible measurement errors

对给定的测量、测量仪器或测量系统,由规范或规程所允许的,相对于已知参考量值的测量误差的极限值。

3.6 测量结果的计量可比性

简称计量可比性,给定种类的量的各测量结果计量溯源到同一参照对象所体现的测量结果的可比性。

4 概述

环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统(以下简称监测系统)如图 1 所示:

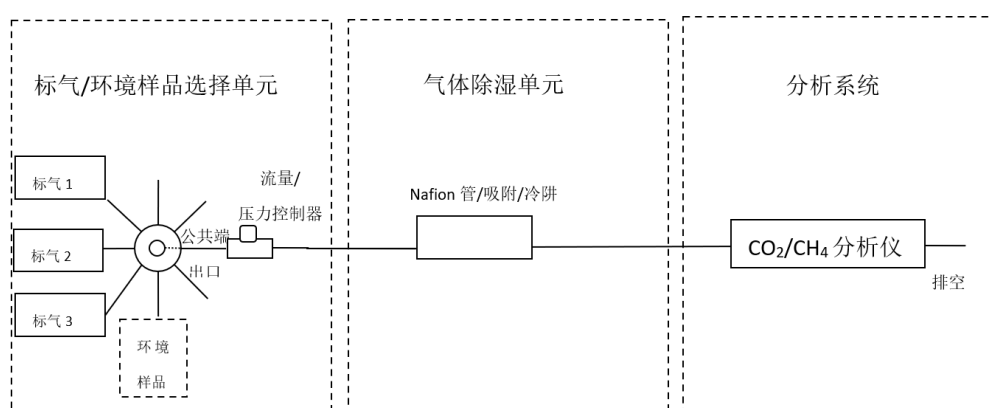


图 1 监测系统示意图

连续自动监测系统可分为标气/样品选择单元、除湿单元和分析单元。标气选择单元一般为多位阀气路进样系统,主要由进样管路、多位阀、质量流量控制器等组成,用于在不同标准气体和样品中切换。除湿单元用于去除环境空气中的水

分干扰，根据除水原理不同可分为 Nafion 管除水、吸附除水和冷阱除水等。如果系统仅用于标气标定，也可略去除湿单元。分析单元一般为 CO₂/CH₄ 光谱分析仪。

5 计量特性

5.1 2 分钟均值精密度

不超过 0.05%。

通常光谱仪的数据采集频率可达 5Hz 或更高，本规范统一规定为连续 2 分钟内，每连续 5 秒数据平均值（共 24 个数据）的实验标准偏差。

5.2 浓度示值误差

CO₂ 浓度示值误差 $\leq 0.1\mu\text{mol/mol}$ ，CH₄ 浓度示值误差 $\leq 2\text{ nmol/mol}$

5.3 分析时间

标准气体通过进样控制单元和除湿单元后，量值达到 2 分钟均值精密度最低要求后所需要的时间，不超过 30 分钟。

5.4 长期漂移

在 72 小时内，每 24 小时通入 CO₂ 480 $\mu\text{mol/mol}$ ，CH₄ 2 $\mu\text{mol/mol}$ 标准气体，仪器示值变化应小于 CO₂ $\pm 0.1\mu\text{mol/mol}$ CH₄ $\pm 2\text{nmol/mol}$

5.5 流量误差

采样流量误差 $\pm 5\%$

分析仪进样流量误差 $\pm 2\%$

5.6 露点温度

25℃相对湿度在 50% $\pm 5\%$ 的气体通过冷阱除湿后，在 30 分钟内，露点温度应降低到-50℃以下。

6 校准条件

6.1 环境条件

a) 环境温度：(10~40)℃；

b) 电源电压：AC (220 ± 22) V，供电频率 (50 ± 1) Hz；

c) 无明显的电磁干扰、无明显的机械振动。

6.2 测量标准装置及配套设备

6.2.1 气体标准物质

空气中二氧化碳标准气体：浓度范围为（250-800） $\mu\text{mol/mol}$ 的不同浓度标准气体，扩展不确定度 $\leq 0.079\%$ （ $k=2$ ），空气中甲烷标准气体：浓度范围为（1.3-4） $\mu\text{mol/mol}$ 的不同浓度标准气体，扩展不确定度 $\leq 0.14\%$ （ $k=2$ ）。上述标准气体的量值应可追溯至国际计量委员会物质质量咨询委员会或国际计量局组织的国际比对的气体量值。

6.2.2 标气进样单元与干燥单元

用于干燥环境空气，并在环境样品和标准气体中进行切换选择。当以系统工作流量通入 45%R.H.-55%R.H.（25℃）的环境空气时，干燥单元出口露点应 $\leq -50^\circ\text{C}$ 。系统工作流量一般在标况流量 300mL/min-2000mL/min 范围内，可根据仪器的实际工作条件设定。

6.2.3 露点仪

露点温度测量范围应涵盖（-80~20） $^\circ\text{C}$ ，最大允许误差： $\pm 1^\circ\text{C}$ 。用于检测干燥单元除湿后的气体露点。

6.2.4 温湿度计

用于记录环境温湿度。

6.2.5 气体流量计

用于测定干燥单元出口环境样品流量，确保能够满足监测系统采样流量要求，最大允许误差： $\pm 5.0\%$ 。

7 校准项目和校准方法

校准过程中，监测系统各项设置应与日常使用的连续自动监测状态与参数设置保持一致，监测系统应处于正常工作状态。

7.1 示值误差

监测系统运行稳定后,分别通入 CO₂ 浓度约为 410μmol/mol、560μmol/mol、720μmol/mol, CH₄ 浓度约为 1.3μmol/mol、2.35μmol/mol、3.6μmol/mol 的标准气体,充分吹扫平衡后,沿采样管路通入标气/样品选择单元(见图 3)。其它测量区间的环境空气 CO₂ 和 CH₄ 连续自动监测系统可以根据日常监测浓度调整校准浓度,示值误差浓度点按仪器测量区间的 10%、50%、90%选取。每个浓度点取吹扫 15 分钟以上,取最后 2 分钟测量数据的平均值,按照公式(3)计算各浓度点的示值误差。

$$\delta_i = \frac{\overline{C_i} - C_{si}}{C_{si}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

δ_i — i 浓度点示值误差, %;

C_{si} —气体标准物质浓度值, μmol/mol;

$\overline{C_i}$ — i 浓度点吹扫 15 分钟以上,最后 2 分钟测量数据的平均值, μmol/mol。

7.2 精密度

测量条件参照示值误差测试条件。每个浓度点取吹扫 15 分钟以上,取最后 2 分钟测量数据,对该时间段内每连续 5 秒数据求平均值。按照公式(2)计算各浓度点的精密度。

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (\overline{C_{i,n}} - \overline{C_i})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $n=24$, 2 分钟内可获得 24 个 5 秒平均数值;

S_i — i 浓度点, 精密度, %;

$\overline{C_{i,n}}$ — i 浓度点, 仪器 5 秒平均读值, μmol/mol;

$\overline{C_i}$ — i 浓度点吹扫 30 分钟以上,最后 2 分钟测量数据的平均值, μmol/mol。

8 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) 进行现场校准的地点（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。

9 复校时间间隔

送检单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议复校时间间隔一般不超过 1 年，如果监测系统经维修、更换重要部件或对监测系统性能有怀疑时，应重新校准。

附录 A 校准结果的不确定度评定示例

A.1 测试方法

监测系统运行稳定后，分别通入 CO₂ 浓度约为 410 μmol/mol、560 μmol/mol、720 μmol/mol，CH₄ 浓度约为 1.3 μmol/mol、2.35 μmol/mol、3.6 μmol/mol 的标准气体，充分吹扫平衡后，沿管路通入标气/样品选择单元（见图 1）。其它测量区间的环境空气 CO₂ 和 CH₄ 连续自动监测系统可以根据日常监测浓度调整校准浓度，示值误差浓度点按仪器测量区间的 10%、50%、90% 选取。每个浓度点取吹扫 15 分钟以上，取最后 2 分钟测量数据的平均值与气体标准物质浓度比较得到示值误差。

A.2 测量模型

$$\delta_i = \frac{\overline{C_i} - C_{si}}{C_{si}} \times 100\%$$

式中：

δ_i — i 浓度点示值误差，%；

C_{si} —气体标准物质浓度值，μmol/mol；

$\overline{C_i}$ — i 浓度点吹扫 15 分钟以上，最后 2 分钟测量数据的平均值，μmol/mol。

A.3 不确定度的分量与合成

$$u_{c-rel}^2(\delta_i) = u_{rel}^2(\overline{C_i}) + u_{rel}^2(C_{si})$$

式中：

$u_{c-rel}(\delta_i)$ — i 浓度点示值误差的合成相对标准不确定度，%；

$u_{rel}(\overline{C_i})$ —测量重复性引入的标对标准不确定度，%；

$u_{rel}(C_{si})$ —气体标准物质引入的标对标准不确定度，%。

其中各分量计算公式如下：

$$u_{rel}(C_{si}) = \frac{U_{rel}}{2}, U_{rel} \text{ 为标准物质证书值, CO}_2 \text{ 扩展不确定度为 } 0.079\% (k=2),$$

CH₄ 扩展不确定度为 0.14% (k=2)。

$$u_{rel}(\bar{C}_i) = \frac{S_i/\sqrt{n}}{\bar{C}_i} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (\bar{C}_{i,n} - \bar{C}_i)^2}{(n-1)n}} / \bar{C}_i \times 100\%, \text{ 由不确定度的 A 类评定计算}$$

得到。