

中华人民共和国国家计量检定系统表

JJG XXXX-202X

环境空气二氧化碳高精度监测

High Precision Measurement of Carbon Dioxide in Ambient Air

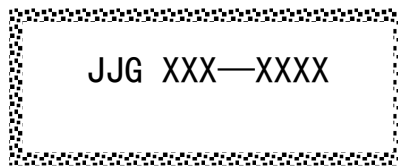
(征求意见稿)

xxxx-xx-xx发布

xxxx-xx-xx实施

国家市场监督管理总局发布

环境空气二氧化碳高精度 监测检定系统表



Verification Scheme of High Precision Measurement
of Carbon Dioxide in Ambient Air

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：重庆市计量质量检测研究院

江苏省计量科学研究院

本检定系统表由全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

主要起草人：王德发

徐驰

毕哲

师耀龙

参加起草人：胡德龙

蔡冶强

王红红

目录

1 范围	4
2 计量基准	4
2.1 环境空气二氧化碳基准应用	4
2.2 环境空气二氧化碳基准组成	4
2.3 环境空气二氧化碳基准量值溯源与量值传递	5
2.4 环境空气二氧化碳基准相对扩展不确定度	5
3 计量标准	5
3.1 环境空气二氧化碳特定二级标气	5
3.2 环境空气二氧化碳特定三级标气	6
3.3 环境空气二氧化碳特定四级标气	6
4 工作计量器具	7
5 环境空气二氧化碳高精度监测检定系统表框图	7
附录 A 不确定度评定示例	9

环境空气二氧化碳高精度监测检定系统表

1 范围

本系统表适用于环境空气二氧化碳高精度监测的量值溯源，规定了环境空气二氧化碳计量基准的用途，基准所包括的全套基本计量器具，由计量基准经过计量标准（特定二级标气、特定三级标气、特定四级标气）向工作计量器具传递二氧化碳浓度量值的方法和程序，以及量值传递时的扩展不确定度。在开展校准时，也可作为量值溯源的依据。

注：环境空气二氧化碳高精度监测，是指为保证环境空气中二氧化碳浓度测量实现高水平的数据质量目标而开展的监测活动。

2 计量基准

2.1 环境空气二氧化碳基准应用

环境空气二氧化碳浓度计量基准（简称环境空气二氧化碳基准），即二氧化碳标尺，为统一全国环境空气二氧化碳高精度监测量值的最高依据。

2.2 环境空气二氧化碳基准组成

环境空气二氧化碳基准，由二氧化碳基准气体、高精度光谱仪和气路控制系统组成。

二氧化碳基准气体：浓度范围为 250~800 $\mu\text{mol/mol}$ 的不同浓度标准气体，该标准气体通过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，取得国际等效度。

高精度光谱仪：标称区间为 250~800 $\mu\text{mol/mol}$ ，5 分钟平均浓度精密度（2 小时内） $\leq 0.025 \mu\text{mol/mol}$ 。

气路控制系统用于将二氧化碳基准气体平稳、可控的通入高精度光谱仪。

2.3 环境空气二氧化碳基准量值溯源与量值传递

环境空气二氧化碳基准的量值由参与国际比对的基准气体传递下来，基准气体采用称量法定值，其中气体质量溯源至国家质量基准。

将基准气体的量值与其在高精度光谱仪的示值，进行线性回归拟合，获得基准气体的浓度拟合值，即二氧化碳标尺量值。

将标尺量值与基准气体在高精度光谱仪的示值，再次进行线性回归拟合，获得标尺截距（a）和标尺斜率（b）。根据被测气体在高精度光谱仪上示值和 a、b 值，计算获得被测气体中二氧化碳的标尺溯源值及其不确定度。

2.4 环境空气二氧化碳基准相对扩展不确定度

环境空气二氧化碳基准中，所用基准气体的相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{PRM}) \leq 0.075\%$ （ $k=2$ ）。

环境空气二氧化碳基准中，高精度光谱仪单次测量示值的相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{CRD}) \leq 0.015\%$ （ $k=2$ ）。

通过环境空气二氧化碳基准获得的二氧化碳标尺溯源值的相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 0.015\%$ （ $k=2$ ），其不确定度来源主要包括高精度光谱仪示值和线性拟合。

二氧化碳标尺量值的不确定度“认定”为“0”，即 $U_{\text{rel}}(\text{scale}) = 0$ （ $k=2$ ）。

3 计量标准

3.1 环境空气二氧化碳特定二级标气

3.1.1 环境空气二氧化碳特定二级标气，为保持环境空气中二氧化碳浓度测量实现高水平的数据质量目标而特殊指定的第二级标气。该标气首先应是国家有证气体标准物质，其扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 0.077\%$ （ $k=2$ ）。

3.1.2 环境空气二氧化碳特定二级标气浓度范围为 250~800 $\mu\text{mol/mol}$ 。

3.1.3 环境空气二氧化碳特定二级标气的标尺溯源值由环境空气二氧化碳基准赋值，标尺溯源值的扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{scale}) \leq 0.015\%$ ($k=2$)。

3.1.4 环境空气二氧化碳特定二级标气用于对特定三级标气进行标尺溯源值的量值传递。

3.2 环境空气二氧化碳特定三级标气

3.2.1 环境空气二氧化碳特定三级标气，为保持环境空气中二氧化碳浓度测量实现高水平的数据质量目标而特殊指定的第三级标气。该标气首先应是国家有证气体标准物质，其扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 0.078\%$ ($k=2$)。

3.2.2 环境空气二氧化碳特定三级标气浓度范围为 250~800 $\mu\text{mol/mol}$ 。

3.2.3 环境空气二氧化碳特定三级标气的标尺溯源值由特定二级标气通过高精度光谱仪比较法进行赋值，标尺溯源值的扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{scale}) \leq 0.022\%$ ($k=2$)。

3.2.4 环境空气二氧化碳特定三级标气，用于对特定四级标气进行量值传递，或用于直接校准环境空气二氧化碳高精度监测系统（工作计量器具）。

3.3 环境空气二氧化碳特定四级标气

3.3.1 环境空气二氧化碳特定四级标气，为保持环境空气中二氧化碳浓度测量实现高水平的数据质量目标而特殊指定的第四级标气。该标气首先应是国家有证气体标准物质，其扩展不确定度 $U_{\text{rel}} \leq 0.080\%$ 。

3.3.2 环境空气二氧化碳特定四级标气浓度范围为 250~800 $\mu\text{mol/mol}$ 。

3.3.3 环境空气二氧化碳特定四级标气的标尺溯源值由特定三级标气通过高精度光谱仪比较法进行赋值，标尺溯源值的扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{scale}) \leq 0.026\%$ ($k=2$)。

3.3.4 环境空气二氧化碳特定四级标气，用于直接校准环境空气二氧化碳高精度监测系统（工作计量器具）。

4 工作计量器具

工作计量器具为各类环境空气二氧化碳高精度监测系统,用于环境空气二氧化碳浓度的高精度连续自动监测或实验室监测。

工作计量器具的测量浓度范围: 250~800 $\mu\text{mol/mol}$ 。

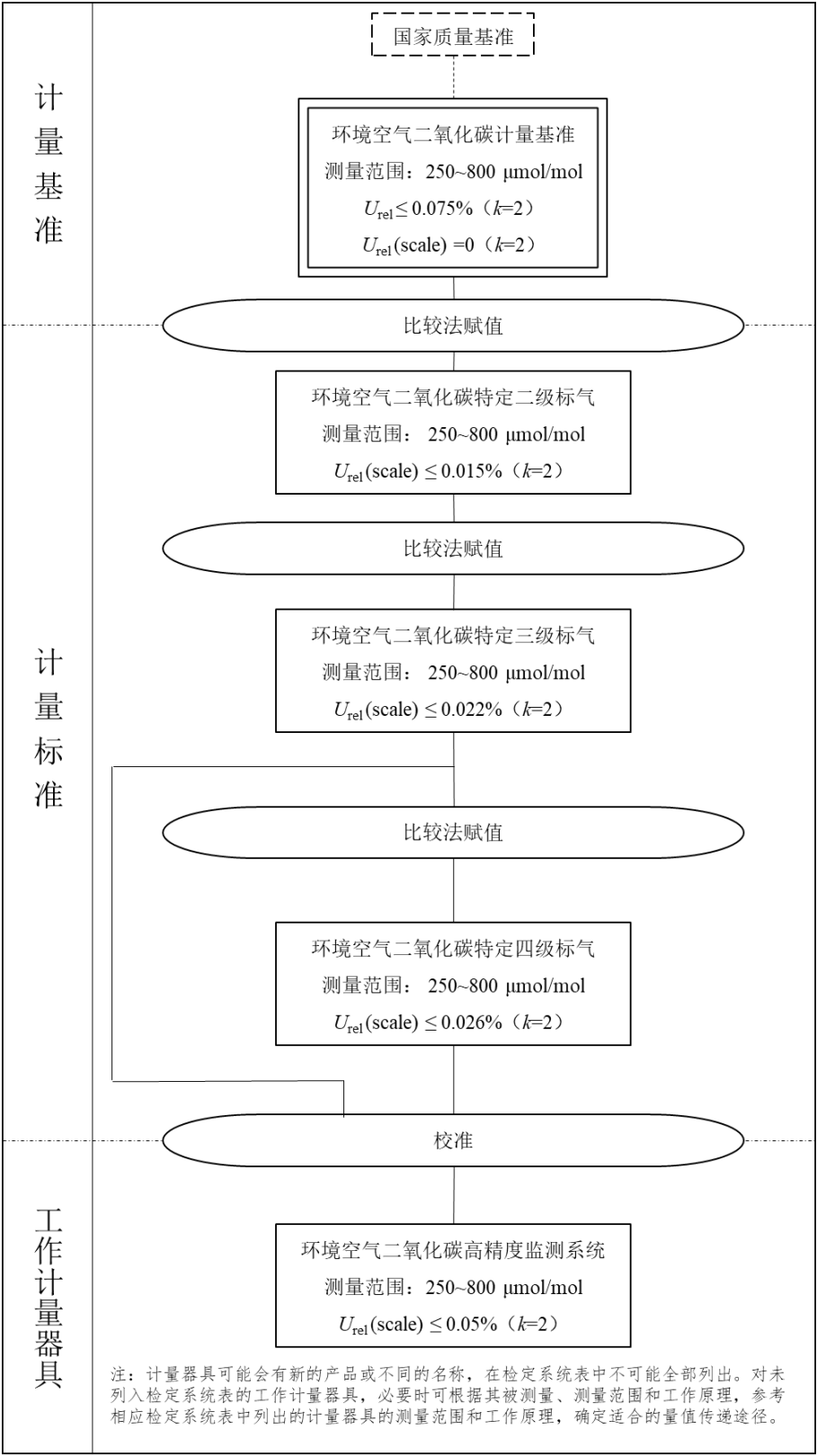
工作计量器具由特定三级或特定四级标气对其进行直接校准。

经标尺溯源值校准后,工作计量器具测量结果的扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{scale}) \leq 0.05\%$ ($k=2$)。

5 环境空气二氧化碳高精度监测检定系统表框图

环境空气二氧化碳高精度监测检定系统表(见下图)。

环境空气二氧化碳高精度监测检定系统表框图



附录 A 不确定度评定示例

A.1 测量模型

环境空气二氧化碳基准的量值由参与国际比对的基准气体传递下来，基准气体采用称量法定值，其中气体质量溯源至国家质量基准。将基准气体的量值与其在高精度光谱仪的示值进行线性回归拟合，获得基准气体的浓度拟合值，即二氧化碳标尺量值。将标尺量值与基准气体在高精度光谱仪的示值再次进行线性回归拟合，获得标尺截距（a）和标尺斜率（b）。根据被测气体在高精度光谱仪上示值和 a、b 值，计算获得被测气体中二氧化碳的标尺溯源值及其不确定度。

环境空气二氧化碳特定二级标气的标尺溯源值由环境空气二氧化碳基准赋值，由基准量值与其高精度光谱仪示值建立校准曲线，将特定二级标气的光谱示值代入该校准曲线，计算特定二级标气的标尺溯源值。特定三级、四级标尺溯源值与上述计算方式相同。计算公式见公式（1）：

$$x=a+by \quad (1)$$

式中，

x =目标组分浓度

y =分析仪器上的响应信号

被测样品中目标组分浓度值 C_{sam} 用 x_{pred} 表示（即 $C_{\text{sam}}=x_{\text{pred}}$ ），被测样品在分析仪器上的响应信号用 y_{obs} 表示。

A.2 测量不确定度的来源

- （1）基准气体制备引起的不确定度
- （2）截距、斜率引起的不确定度
- （3）光谱仪器示值引起的不确定度

A.3 合成标准不确定度

采用加权双变量线性回归法，被测样品中目标组分浓度预估值的标准不确定计算见公式（2）

$$u^2(x_{\text{pred}}) = u^2(a) + y_{\text{obs}}^2 u^2(b) + b^2 u^2(y_{\text{obs}}) + 2y_{\text{obs}} u(a, b) \quad (2)$$

此时， $u(C_{\text{sam}}) = u(x_{\text{pred}})$ 。

不确定度的计算基于中国计量科学研究院开发的计算机软件评估。

A.4 标准不确定度的评定

A.4.1 基准气体的相对扩展不确定度

在基准气体量值为 400 ppm 时,标准气体称重法引起的不确定度 ≤ 0.15 ppm,相对不确定度 $u(\text{PRM}) \leq 0.0375\%$, 则基准气体的相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{PRM}) \leq 0.075\%$ ($k=2$)。

A.4.2 高精度光谱仪的相对扩展不确定

在基准气体量值为 400 ppm 时,标准气体线性回归的标准偏差 ≤ 0.03 ppm,则基准气体的相对扩展不确定度 $U_{\text{rel}}(\text{CRDS}) \leq 0.015\%$ ($k=2$)。

将二氧化碳标尺量值的不确定度“认定”为“0”,即 $U_{\text{rel}}(\text{scale})=0$ ($k=2$)

A.4.3 线性回归的不确定度

表 1 基准标气称重值与光谱示值线性拟合输入信息与输出信息

基准气体称重值 x_i	称重的不确定度 $u(x_i)$	光谱示值 y_i	光谱的不确定度 $u(y_i)$	基准气体拟合值 x_i
380.0258	0.0400	379.3149	0.0200	380.0375
380.5051	0.0400	379.7728	0.0200	380.5005
380.5353	0.0400	379.8276	0.0200	380.5505
479.8031	0.0500	478.884	0.0300	479.8201
480.4283	0.0500	479.4977	0.0300	480.4379
480.5176	0.0500	479.4751	0.0300	480.4450
799.2765	0.0600	797.6967	0.0400	799.3155
801.3050	0.0600	799.7384	0.0400	801.3562
801.6135	0.0600	799.8653	0.0400	801.5393

输入模型计算得 $u(a)=0.06$, $u(b)=0.00016$, $u(a,b)=6.6 \times 10^{-6}$

A.4.4 特定二级标气的不确定度

以拟合值 x_i 再次开展线性拟合。假设标尺在二次拟合时的不确定度是 0,但在进行加权双变量回归时,不确定度作为分母不能为 0,因此取一个远小于光谱不确定度且接近于 0 的数值,即 0.00001.

表 2 基准标气称重值与光谱示值二次线性拟合的输入信息

基准气体拟合值 x_i	拟合值 $u(x_i)$	光谱示值 y_i	光谱的不确定度 $u(y_i)$
380.03750	0.00001	379.3149	0.0200
380.50050	0.00001	379.7728	0.0200
380.55050	0.00001	379.8276	0.0200
479.82010	0.00001	478.8840	0.0300

480.43790	0.00001	479.4977	0.0300
480.44500	0.00001	479.4751	0.0300
799.31550	0.00001	797.6967	0.0400
801.35620	0.00001	799.7384	0.0400
801.53930	0.00001	799.8653	0.0400

利用上述数据拟合的线性公式，输入二级标气的响应值和不确定度，得特定二级标气的量值和不确定度

表 3 二级标气经线性回归后计算得到的目标浓度、不确定度及相对不确定度

二级标气的响应值 y_{sam}	响应不确定度 $u(y_{sam})$	二级标气目标浓度 x_{sam}	二级标气目标浓度 $u(x_{sam})$	$u_{rel}(scale, 2)$
378.7144	0.0200	379.4387	0.0226	0.0060%
477.3192	0.0300	478.2580	0.0314	0.0066%
792.8486	0.0400	794.4743	0.0456	0.0058%

特定二级标气标尺溯源值的扩展不确定度计算：

$$u_{rel}(scale, 2) = \frac{u(x_{sam})}{x_{sam}} \leq 0.0067\%$$

$$U_{rel}(scale, 2) = u_{rel}(scale, 2) \times 2 = \frac{u(x_{sam})}{x_{sam}} \times 2 = 0.0134\% \leq 0.015\% \quad (k=2)$$

$$U_{rel}(2) = \sqrt{(u_{rel}(scale, 2))^2 + u_{PRM}^2} \times 2 = 0.076\% \leq 0.076\%$$

A.4.5 特定三级标气的不确定度

利用二级标气响应值和目标浓度（表 3）得到线性回归方程，输入三级标气的响应值计算得：

表 4 三级标气经线性回归后计算得到的目标浓度、不确定度及相对不确定度

三级标气的响应值 y_{sam}	三级不确定度 $u(y_{sam})$	三级标气目标浓度 x_{sam}	三级标气目标浓度 $u(x_{sam})$	$u_{rel}(scale, 3)$
380.1740	0.0170	380.9014	0.03181	0.0084%
478.4900	0.0050	479.4314	0.02360	0.0049%
579.1420	0.0140	580.3025	0.03272	0.0056%

特定三级标气标尺溯源值的扩展不确定度计算：

$$u_{rel}(scale, 3) = \frac{u(x_{sam})}{x_{sam}} \leq 0.0085\%$$

$$U_{rel}(scale, 3) = u_{rel}(scale, 3) \times 2 = 0.017\% \leq 0.022\% \quad (k=2)$$

$$U_{rel}(3) = \sqrt{(u_{rel}(scale, 3))^2 + u_{PRM}^2} \times 2 = 0.077\% \leq 0.078\%$$

A.4.6 特定四级标气的不确定度

利用三级标气响应值和目标浓度（表 4）得到线性回归方程，输入四级标气的响应值计算得：

表 5 四级标气经线性回归后计算得到的目标浓度、不确定度及相对不确定度

四级标气的响应值 y_{sam}	四级不确定度 $u(y_{sam})$	四级标气目标浓度 x_{sam}	四级标气目标浓度 $u(x_{sam})$	$u_{rel}(\text{scale}, 4)$
495.0020	0.0039	495.9793	0.0183	0.0037%
433.9712	0.0189	434.8157	0.0283	0.0065%
594.6619	0.0158	595.8562	0.0376	0.0063%

$$u_{rel}(\text{scale}, 4) = \frac{u(x_{sam})}{x_{sam}} \leq 0.007\%$$

$$U_{rel}(\text{scale}, 4) = u_{rel}(\text{scale}, 4) \times 2 = 0.014\% \leq 0.026\% \quad (k=2)$$

$$U_{rel}(4) = \sqrt{(u_{rel}(\text{scale}, 4))^2 + u_{PRM}^2} \times 2 = 0.076\% \leq 0.079\%$$

A.4.7 环境空气二氧化碳高精度监测系统不确定度

假定在四级标气向在线监测系统中传递的相对不确定度最大为 0.01%，则经标尺溯源值校准后，工作计量器具测量结果的扩展不确定度 $U_{rel}(\text{scale}) \leq 0.032\% \leq 0.05\% \quad (k=2)$ 。