

《环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测 系统校准规范》 编制说明

2023 年 8 月

《环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统校准规范》 编制说明

一、任务来源

根据《全国生态环境监管专用计量测试技术委员会（MTC41）关于 2021 年国家计量技术规范制修订计划的通知》要求，《环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统校准规范》制定的项目列入 2022 年计划，归口单位为全国生态环境监管专用计量测试技术委员会。起草单位为中国计量科学研究院、中国环境监测总站、江苏省计量科学研究院、山西省计量科学研究院、上海市环境监测中心。

二、编制规范的目的和意义

环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统是当前生态环境监测重点仪器设备，用于连续监测环境空气中重要温室气体。世界气象组织对于温室气体的监测提出了严格的站点间可比性的要求，其中CO₂的可比性目标是 $\pm 0.1 \mu\text{mol/mol}$ （北半球），CH₄的可比性目标是 $\pm 2 \text{nmol/mol}$ 。为了实现我国监测数据的国际等效，温室气体监测需要建立起一套有别于传统化学测量的量传体系。

我国的温室气体监测系统将不仅包括未受污染的大气本底站，还包含区域本底站和城市站（高塔站）等多种类型，多类型的站点对高质量的温室气体监测和校准提出了更严峻的挑战。因此有必要制定国家计量校准规范，对量值传递的关键技术要求和校准方法进行统一描述，以国家量传体系建设支撑碳达峰与碳中和目标。

三、编制原则和依据

1、本规范在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规范进行衔接；

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、本规范编写的依据：

在本规范编写过程中，参考了 ICOS Atmospheric Station specifications Version 2.0 - September 2020、《环境空气二氧化碳、甲烷标准气体高精度光谱法定值技术规定》、《环境空气温室气体及其示踪物（CO₂、CH₄、N₂O 和 CO）光腔衰荡光谱法连续自动监测系统运行和质控技术指南》等有关标准规范与技术规定。

环境空气环境空气二氧化碳、甲烷连续自动监测涉及的国内外相关标准如表 1 所示。

表 1 国内外相关标准

标准名称	类型	年份	采样管线	技术指标	仪器	适用范围
ICOS Atmospheric Station specifications	国际技术文件	2020	Synflex 1300	24 小时精密度 CO ₂ 0.05μmol/mol, CH ₄ 1nmol/mol	光腔衰荡 离轴积分 腔 红外	环境空气
大气二氧化碳光腔衰荡光谱观测系统	GB/T	2017	不锈钢或黄铜	精密度 0.1μmol/mol	光腔衰荡	环境空气
大气甲烷光腔衰荡光谱观测系统	GB/T	2017	/	精密度 2nmol/mol	光腔衰荡	环境空气
温室气体 甲烷测量 离轴积分腔输出光谱法	GB/T	2017	/	精密度 2nmol/mol	离轴积分腔	环境空气
环境空气温室气体及其示踪物（CO ₂ 、CH ₄ 、N ₂ O 和 CO）光腔衰荡光谱法连续自动监测系统运行和质控技术指南（试行）	HJ	2022	/	城市站,漂移 CO ₂ /CH ₄ 0.2μmol/mol, 5nmol/mol, 本底地区,漂移 0.1μmol/mol 2 nmol/mol。	光腔衰荡	环境空气
环境空气二氧化碳、甲烷标准气体高精度光谱法定值技术规定（试行）	HJ	2022	/	精密度（5 分钟平均浓度） CO ₂ ≤0.025μmol/mol, CH ₄ ≤0.25nmol/mol	光腔衰荡	标准定值
环境空气二氧化碳高精度监测测量值溯源技术规定（试行）	HJ	2022				
环境空气甲烷高精度监测测量值溯源技术规定（试行）	HJ	2022				

由上述国内外标准规范可以看出，对环境空气二氧化碳、甲烷的技术要求较为接近，其核心目标均为获得高精度的监测数据，可与 WMO-GAW 体系可比。

四、工作过程

本规范按计量技术规范制订的一般工作程序制订。具体流程见下图。

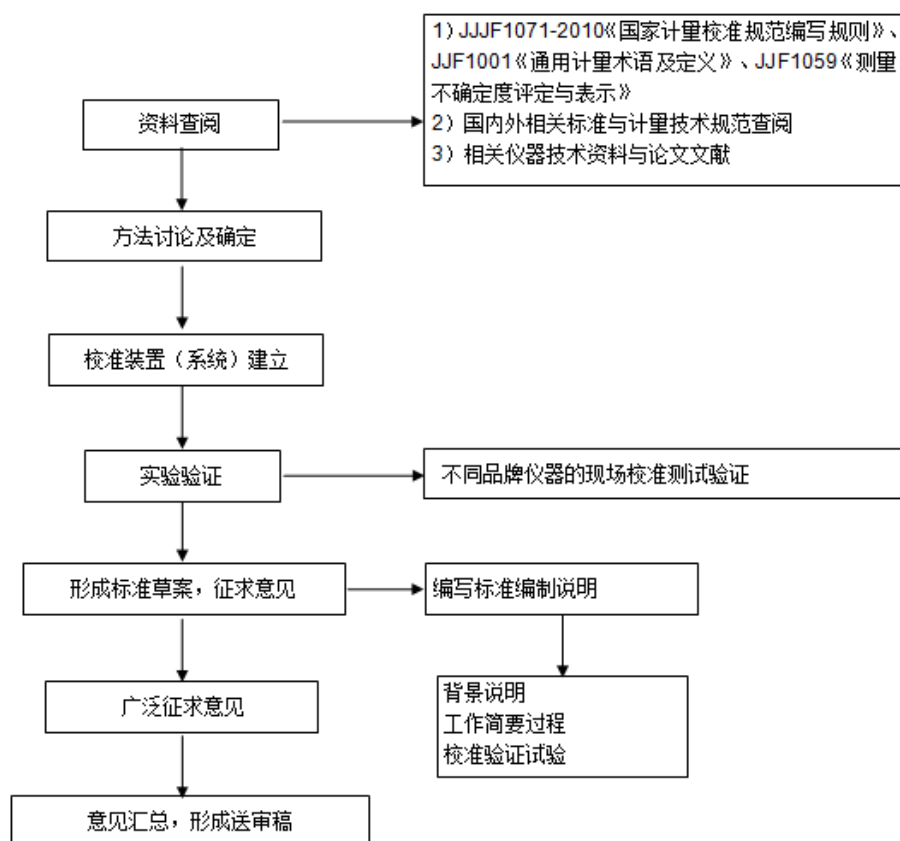


图1 编制流程

五、规范内容简介

1、适用范围

1.1 技术路线

环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统有多种原理，常见包括非色散红外（NDIR）、傅里叶变换红外（FTIR）、光腔衰荡光谱（CRDs）、离轴积分腔（ICOS）和量子级联（QCL）等。其中NDIR做为高精度校准需要采用差分腔和零气源，而FTIR的校准需要考虑具体设备的光谱分辨率，与其他光谱仪器校准方法有一定差别。CRDs、ICOS和QCL三类光谱仪的校准原理相同，具有通用性，其它类型的光谱仪的校准可参照本规范进行。

1.2 方法原理

光腔衰荡光谱（CRDs）是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。

离轴积分腔输出光谱法 (ICOS) 是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。

量子级联 (QCL) 的原理是: 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

1.3 测量范围

本规范中, 二氧化碳校准区间为 $250\mu\text{mol/mol}$ - $800\mu\text{mol/mol}$, 甲烷校准区间为 $1.3\mu\text{mol/mol}$ - $4\mu\text{mol/mol}$, 其他测量区间的环境空气二氧化碳、甲烷光谱仪校准可参照本规范开展校准。

2、计量特性

2.1 精密度

光谱分析类设备往往具有较高的数据采集频率, 当在更长时间跨度求平均处理时, 往往可获得更高的精密度。通常光谱仪的数据采集频率可达 0.01Hz - 5Hz , 本规范统一规定为连续 2 分钟内, 每连续 5s 数据平均值 (共 24 个数据) 的实验标准偏差。

2.2 浓度示值误差

WMO 对于 GAW 实验室可比的要求为 $0.1\mu\text{mol/mol}$, 我国 CO_2/CH_4 监测城市站要求为 $0.2\mu\text{mol/mol}$ 和 5nmol/mol , 本底地区要求为 $0.1\mu\text{mol/mol}$ 和 2nmol/mol 。综合考虑, 我国对分析仪的示值误差要求设为 CO_2 浓度示值误差 $\leq 0.1\mu\text{mol/mol}$, CH_4 浓度示值误差 $\leq 2\text{nmol/mol}$ 。

2.3 部分厂家光谱分析仪原理与验证数据

为验证本规范提出的计量特性与校准方法, 起草单位选择了部分 ICOS 推荐的厂家和国际计量机构采用的分析设备进行了校准实验。其中 A 品牌基于量子级联调谐半导体吸收光谱原理, B 和 C 品牌均基于光腔衰荡原理, D 基于离轴积分腔原理。

为了能直接验证光谱分析仪的性能, 本测试采用了干燥的标准气体, 且“标气/环境样品选择单元”直接通过直通管路连接“分析系统”, 图 2 中“气体除湿单元”在本测试环节未接入。

表2 部分厂家仪器实验数据

序号	品牌/型号	测试流量 (mL/min)	2 分钟内 5 秒均值精密度	中浓度示值误差	线性相关系数 (R ²)
1	A	1500	CO ₂ ±0.062μmol/mol	±0.02μmol/mol	CO ₂ 0.999998
2	B	300	CO ₂ ±0.038μmol/mol CH ₄ ±0.2nmol/mol	±0.02μmol/mol ±0.5nmol/mol	CO ₂ 0.9999998 CH ₄ 0.9999997
2	C	265	CO ₂ ±0.041μmol/mol CH ₄ ±0.3nmol/mol	±0.03μmol/mol ±0.6nmol/mol	CO ₂ 0.9999996 CH ₄ 0.9999994
4	D	350	CO ₂ ±0.032μmol/mol CH ₄ ±0.4nmol/mol	±0.05μmol/mol ±0.6nmol/mol	CO ₂ 0.999994 CH ₄ 0.999998

从表2可知，所测试厂家的光谱分析仪均具有良好的精密度和线性。

2.4 气体除湿单元验证

起草单位选择了基于光腔衰荡原理的B品牌进行测试，测试方法为分别将干燥标准气体（露点温度<-80℃）和环境空气（相对湿度约30%R.H.-60% R.H. 22℃±1℃）通入系统。

表3 部分厂家实验数据

品牌/原理	测试样品	测试流量 (mL/min)	除湿后 气体露 点(℃)	2分钟内5秒 均值精密度	与参考值偏差
A（冷阱）	干燥标气	350	-65	CO ₂ ±0.058μmol/mol CH ₄ ±0.5 nmol/mol	CO ₂ -0.8μmol/mol CH ₄ -0.5nmol/mol
	环境空气	350	-55	CO ₂ ±0.065μmol/mol CH ₄ ±0.8nmol/mol	/
B（冷阱）	干燥标气	2000	-58	CO ₂ ±0.045μmol/mol CH ₄ ±0.6nmol/mol	CO ₂ -0.5μmol/mol CH ₄ -0.3nmol/mol
	环境空气	2000	-51	CO ₂ ±0.063μmol/mol	/

				CH ₄ ±0.6nmol/mol	
C (Nafion水气交换膜)	干燥标气	350	-58	CO ₂ ±0.024μmol/mol CH ₄ ±0.2nmol/mol	CO ₂ -0.3μmol/mol CH ₄ -0.2nmol/mol
	环境空气	350	-52	CO ₂ ±0.024μmol/mol CH ₄ ±0.3nmol/mol	/

3、关键测量标准及其他设备

3.1 气体标准物质的要求

空气中二氧化碳标准气体：浓度范围为（250-800）μmol/mol 的不同浓度标准气体，扩展不确定度≤0.079%（ $k=2$ ），空气中甲烷标准气体：浓度范围为（1.3-4）μmol/mol 的不同浓度标准气体，扩展不确定度≤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。

3.2 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 10%R.H.-90%R.H.的环境空气时，干燥单元出口露点应≤-50℃。系统工作流量一般在标况流量 260mL/min-2000mL/min 范围内，可根据仪器实际工作条件设定。

3.3露点仪

用于检测干燥单元除湿后的气体露点，应保证10%R.H.-90%R.H.的环境空气通过干燥单元后露点≤-50℃。

3.4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：±5.0%。

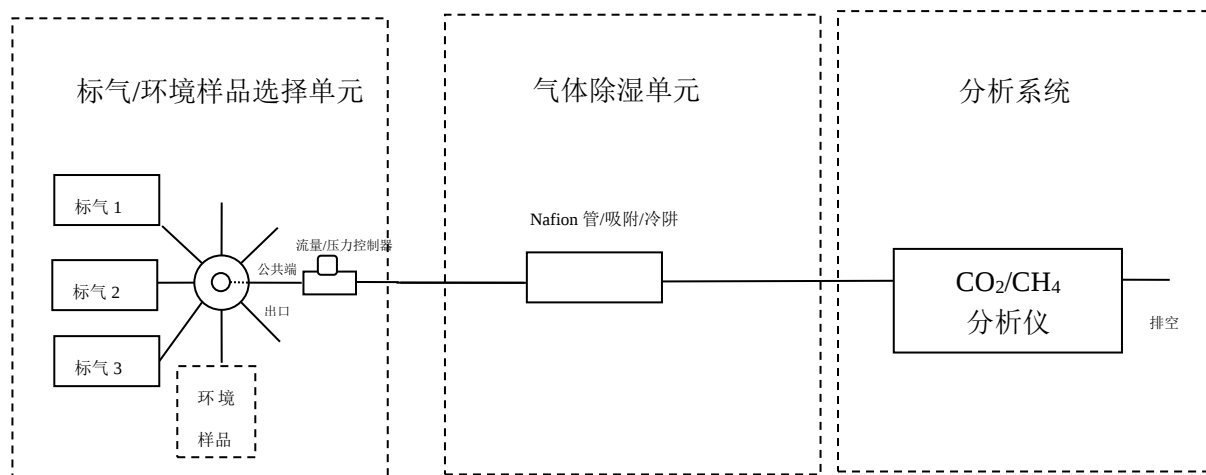


图2 环境空气二氧化碳、甲烷高精度光谱监测系统

4、校准方法

确认环境样品和标准气体通过除湿单元后露点均 $\leq -50^{\circ}\text{C}$ ，采用将标准气体接入“标气/样品选择单元”，确认低、中、高浓度校准示值误差，并记录数据精密度。

六、不确定度评价

按照JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和JJF1059《测量不确定度评定与表示》相关要求，编写了“3附录 校准结果的不确定度评定示例（见技术规范草案 附录A）”。