

国家计量技术规范《海水二氧化碳
测量仪（传感器）校准规范》
编写说明

国家海洋标准计量中心

国家海洋计量站

2022年12月

1. 工作内容

1.1 任务来源

国家计量技术规范《海水二氧化碳分压测量仪（传感器）校准规范》（以下简称“本规范”）是根据国家市场监督管理总局《市场监管总局办公厅关于印发 2022 年国家计量技术规范项目制定、修订及宣贯计划的通知》（市监计量发【2022】70 号）开展编制工作，由全国海洋专用计量器具计量技术委员会归口组织编写工作。本规范为首次制定。

1.2 调研情况

1.2.1 校准方法调研

通过网络检索调研未发现目前国内外相关机构发布过针对“海水二氧化碳分压测量仪（传感器）”的校准标准文本。国内针对“二氧化碳检测设备”发布了 JJG 635-2011《一氧化碳、二氧化碳红外气体分析器》检定规程，适用于检测对象是气体的各类分析设备。通过文献调研发现，国际领域一些机构及研究者在海水二氧化碳分压测量数据质量评价方面，及该测量设备性能评估方面已开展了很多工作，如组织仪器现场比对活动、室内标定、数据处理分析等研究。本规范的研究和起草借鉴了上述研究成果，在此基础上结合校准溯源性要求及室内操作规范性需求，开展了针对性的深入探索。

1.2.2 二氧化碳分压测量方法调研

二氧化碳分压测量是海洋碳循环研究体系中重要的一环，2007 年 Dickson A.G 等研究者编写了《Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements》的最佳实践以指导海洋碳参量测量，得到国际广泛认可，2010 年我国自然资源部第三海洋研究所林奇等学者将该指南译成中文版并出版印刷。

国内标准方面，2022 年由厦门大学、国家海洋局南海调查技术中心、国家海洋环境监测中心等单位牵头起草了行业标准《海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程》系列标准。该标准分 7 个部分：断面监测、浮标选址、浮标监测、基于分压差的通量评估、卫星监测、二氧化碳分压测定（非色散红外法）、现场监测二氧化碳分压数据处理，目前第 3、7 部分已发布实施。

本规范的研究起草中引用了上述最佳实践及行业标准中的一些表述及操作

步骤。

1.2.3 被校仪器调研

海水二氧化碳分压传感器（分析仪）经过十几年的发展，目前已有较成熟的进口品牌商品化产品面世，国内自主研发的设备目前多数处于工程样机或定制样机阶段。各类仪器区别于走航使用的室内分析仪器（如本规范中作为标准器使用的 GO 8050），一般可搭载在浮标、无人潜器等平台直接布放在水中，完成实时、原位、连续测量。因此作为走航观测及卫星遥测的补充，可获得大量宝贵的现场数据。该类设备一般通过自身的透气膜或静态水气平衡结构进行二氧化碳的提取，气体经通路中干燥、恒温等处理后进入内置红外检测器进行测量。部分产品自身可配备二氧化碳标准气体用于定期自校。

相关产品的技术参数如下表所示，虽然各厂家标称的准确度指标（MPE）均较小，但经美国 Alliance for Coastal Technologies（简称 ACT，由美国国家海洋和大气管理局资助的第三方评测机构）开展的现场评测结果显示，在现场使用期间传感器数据与走航二氧化碳分压测量仪（作为参考标准）的观测结果差值均大于上述标称指标。本规范中规定的示值误差计量特性参考了以上情况。

表 1 海水二氧化碳分压传感器产品技术参数

序号	型号	厂商	校准范围 μatm	MPE μatm	ACT 数据* μatm
1	HydroC™/CO ₂	德国 CONTROS	0~1000	±1%×读数	-7
2	PSI CO ₂ -PRO™	加拿大 POR OCEAN	0~600	±1	+9
3	PMEL MAPCO ₂	美国 Battelle	0~600	±1	-9
4	SAMI-CO ₂	美国 Sunburst Sensors	150~700	±3	+23
5	OceanPack SUB	德国 SubCtech	0~3000	±1%×读数	——

*注：相关报告及数据见 www.act-us.info

2. 编写原则及主要内容

2.1 编写原则

本规范编写遵循“统一性、协调性、适用性、一致性和规范性”的原则，严格按照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》进行编制，并于相关标准协调统一。

2.2 主要内容

按照国家计量技术规范编制要求，本规范内容结构上共分为八章，依次分别是范围、引用文件、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔。

2.3 编制目的及效益

本项计量校准规范的制定目标是为了满足海洋碳监测仪器设备量值溯源的需求，进一步完善我国的海洋计量量值溯源体系，为海洋碳循环工作调查数据的准确可靠提供保障。

二氧化碳气体（CO₂）作为一种温室气体已被广泛关注多年，而其在海洋环境中所发挥的作用及其产生的影响则在近几十年内，才逐渐为各国海洋学家以及环境保护学者所认识并逐步重视起来。海洋面积占地球总面积的 70.8%，作为最大的碳库，海洋储存了地球上约 93%的 CO₂，自工业革命以来人类活动排放的 CO₂ 总量的 30%被海洋吸收。在此过程中，作为全球碳循环的重要组成部分，海洋发挥了重要作用，同时也受到了巨大的负面影响，海水酸化带来的后果历历在目。因此开展海洋碳循环研究及海气通量交换观测，已成为国际公认的重要行动计划和方向，在此过程中各类测量手段从无到有，逐步成熟发展起来。

“二氧化碳分压”（ $p\text{CO}_2$ ）是碳循环研究中的一项重要指标，与“总碱度”（TA）、总溶解无机碳（DIC）及 pH 共同组成海水 CO₂ 参数体系，与其他辅助信息结合在一起可实现对海水 CO₂ 体系的完整描述。目前 $p\text{CO}_2$ 测量技术中比较成熟的主要包括非色散红外光谱法（NDIR）和光腔衰荡光谱法（CRDS），前者发展较早，已有多款商品化传感器应用于各类观测场景；后者采用了更为先进的光腔衰荡技术具有灵敏度更高、稳定性更好的优点，目前已有 Picarro 公司的相关产品问世。目前该类传感器/仪器测量准确性的保障主要依靠标准 CO₂ 气体对检测器进行定标校准，而由于涉及水气平衡效率，因此对于整机性能的质量评价多依靠比对活动进行评判。国际海洋碳协调计划（IOCCP）曾多次组织仪器比对工作，各国研究者也针对不同类型/原理的设备开展了一系列研究，结果显示针对同一区域范围水体的 $p\text{CO}_2$ 观测，不同设备的结果即使在室内较稳定的环境中仍然存在着差异。本研究的意义在于从计量学的角度对 $p\text{CO}_2$ 传感

器室内校准测试条件进行探索，并给出通过系列方法获得 $p\text{CO}_2$ 数据修正的途径。该工作的完成将为国内 $p\text{CO}_2$ 观测数据的质量保障及设备计量性能评价提供重要技术支撑。

3. 试验验证情况及预期效果

采用本规范所描述的校准操作对一台 HydroC™/CO₂ 传感器进行了校准，校准过程及所用时间均与预计情况相同，试验中未发生意外情况影响校准结果。经试验显示，通过校准后给出的一套修正系数，该设备的示值误差比校准前减小了一个数量级，效果显著。

4. 采用国际文件/国外标准情况

目前国际未发布相关内容标准，本规范中数据处理部分采用了海洋行业标准 HY/T 0343.7-2022 《海—气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程 第 7 部分：现场监测二氧化碳分压数据处理》中的规定。

5. 与现行法律法规、政策及相关标准的协调性

本规范与现行法律法规、政策无相互冲突抵触等情况，与现行有效的相关标准协调统一。本规范中相关表述及部分数据处理方式与 HY/T 0343.7-2022 《海—气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程 第 7 部分：现场监测二氧化碳分压数据处理》中协调一致。

6. 重大分歧意见的处理经过和依据

根据征求意见情况补充，暂无。

7. 废止现行有关标准的建议

目前国内尚无相关标准。

8. 重要条文内容的解释

8.1 范围

本规范适用于海洋调查监测工作中所使用的海水二氧化碳分压传感器，该类仪器可直接布放在海水中目标区域，完成无人值守在线原位测量。

8.2 计量项目

本规范规定了 2 项计量校准项目，分别是 $x\text{CO}_2$ 示值误差及 $x\text{CO}_2$ 重复性。

由于海水二氧化碳分压传感器的测量结果中一般包含多项参数，如 $x\text{CO}_2$ （即二氧化碳摩尔分数）、 $p\text{CO}_2$ （二氧化碳分压）、水温/盐度（需要另外集成海水温度、盐度传感器）。而要得到 $p\text{CO}_2$ 测量结果，需要对 $x\text{CO}_2$ 数值进行压力转换和水汽校正才能得到，此过程需要海表温度、盐度和现场大气压数据的引入。因此作为导出量的 $p\text{CO}_2$ ，其准确度还依赖于温度、盐度、气压等数据的质量。鉴于上述原因，本规范作为海水二氧化碳分压传感器的校准方法，从针对性及操作的便捷性等方面考虑，仅针对 $x\text{CO}_2$ 的示值误差和重复性进行校准。

同时，由于该类仪器一般应用于长期现场布放的环境，且 $p\text{CO}_2$ 参量通常不会发生短时间内的大幅变化，因此使用过程中对响应时间等参量的校准需求很少，本规范中也未作涉及。

8.3 校准条件

由实验考察结果可知，非色散红外检测器对于温度影响比较敏感，环境温度变化可能会引起检测器发生漂移，虽然可通过前后两次的自校准对该漂移的影响进行修正，但也应尽量避免过大的环境温度波动。因此环境温度建议为 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ 。其余条件限制主要是为了减少外来因素影响室内校准模拟环境。

标准器的配置本规范中给出了最低性能指标要求，至少应达到规范中所列出的技术要求。 CO_2 气体标准物质应为国家有证标准物质（NCRM），定值不确定度应不大于 1%。走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪目前较为成熟的商品化产品主要有两款品牌，技术指标均可满足要求，如采用自制设备则准确度水平应满足要求。恒温水槽的容积考虑到校准过程中，走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪一般通过水泵采集水样进入检测器，分析后的水体会回流至恒温槽内，如果水体总量过少会导致较为剧烈的交换波动，影响测量的稳定性，因此参考了实验验证中所使用设备的条件进行规定。恒温槽水体温度波动度及均匀性条件，由实验考察结果最终确定。

8.4 校准方法

本规范对校准过程进行了详细规定，首先对外观检查操作进行了描述，然后对校准前准备、 $x\text{CO}_2$ 校准、示值误差计算和测量重复性计算 4 个环节分别进行了描述。

8.4.1 校准前准备

对仪器在水槽内的安放、恒温槽及标准器开机准备、化学试剂配制等进行了规定。为了减小各类影响因素，及方便操作及后续数据处理，对安放位置、预热、对时等进行了规定。

8.4.2 $x\text{CO}_2$ 校准

校准过程首先执行标准器自校，通过 CO_2 气体标准物质对检测器进行自校，然后通过加入酸（或碱）性试剂的方式调节水体中 $x\text{CO}_2$ 达到预设水平，并在后续实验中改变水平。期间按照要求记录标准值和被校仪器示值。最后重复一次标准器自校，用于做标准值修正。

此部分规定了数据采集的方式及被接受的条件（RSD 需小于某规定值），避免由于环境或系统不稳定导致数据离散度较大，而使得所采集数据在统计上不具有代表性，最终导致标准值自身准确度下降。接受条件确定源自实验研究中的结论（详见研究报告）。

8.4.3 示值误差计算

示值误差采用绝对误差的形式给出，列出计算公式。其中标准值的计算本规范中直接引用了 HY/T 0343.7-2022 的规定。

8.4.4 重复性计算

重复性采用实验标准差的形式给出，列出贝塞尔公式。

8.4.5 复校时间间隔

一般，测量仪复校时间间隔的长短是由测量仪的稳定性等自身质量情况和使用情况所决定，使用者可根据实际情况自主决定复校，但是根据实践建议复校时间不超过 1 年。新购置或更换或经过调试维修后的测量仪应及时进行校准。