

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF XXXX-XXXX

海水二氧化碳分压测量仪（传感器）
校准规范

Calibration Specification for Seawater $p\text{CO}_2$ Analyzers (Sensors)

（征求意见稿）

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局

发

海水二氧化碳分压测量仪 (传感器) 校准规范

JJF ****-****

Calibration Specification for Seawater

$p\text{CO}_2$ Analyzers (Sensors)

归口单位：全国海洋专用计量器具计量技术委员会

主要起草单位：国家海洋标准计量中心

参加起草单位：自然资源部第二海洋研究所

上海海奕环境科技有限公司

本规范委托全国海洋专用计量器具计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

张 川（国家海洋标准计量中心）

王 聪（国家海洋标准计量中心）

于 涛（国家海洋标准计量中心）

参加起草人：

郑旻辉（自然资源部第二海洋研究所）

于培松（自然资源部第二海洋研究所）

王 斌（自然资源部第二海洋研究所）

纪颖彤（上海海奕环境科技有限公司）

杨 柳（上海海奕环境科技有限公司）

李 然（上海海奕环境科技有限公司）

目 录

1 范围	1
2 引用文件	1
3 概述	1
4 计量特性	1
4.1 $x\text{CO}_2$ 示值误差	1
4.2 $x\text{CO}_2$ 测量重复性	2
5 校准条件	2
5.1 校准环境条件	2
5.2 测量标准及其他设备	2
6 校准项目和校准方法	2
6.1 校准项目	2
6.2 校准方法	2
7 校准结果表达	4
7.1 校准记录	4
7.2 校准结果处理	4
8 复校时间间隔	4
附录 A	6
附录 B	7
附录 C	8
C.1 数学模型	8
C.2 MCM 输入	8
C.3 MCM 传播及输出	11
C.4 结果	11

引 言

本规范依据 JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF1059.2—2012《用蒙特卡洛法评定测量不确定度》和 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》的要求编写。

本规范结合海水二氧化碳分压测量仪的发展和校准需求进行编写,制定中参考了 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》。

本规范为首次发布。

海水二氧化碳分压测量仪（传感器）校准规范

1 范围

本方法适用于海水二氧化碳分压测量仪（传感器）的校准。

2 引用文件

本规范引用了以下文件：

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》。

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 概述

海水二氧化碳分压（ $p\text{CO}_2$ ）测量仪（传感器）用于测量海水 $p\text{CO}_2$ ，即海水与气体中的 CO_2 达到水气平衡时，空气中 CO_2 气体的分压，单位通常为 μatm 。

该类仪器通常由水泵、水气平衡器、干燥管路及 CO_2 气体检测器组成，检测器通常为非色散红外检测器或激光检测器。测量时，仪器可直接置于海水中，水泵将被测海水泵入仪器，经过水气平衡器分离后， CO_2 气体经过干燥管路进入气体检测器，经测量可得出干空气中 CO_2 摩尔分数（ $x\text{CO}_2$ ），该结果为无量纲量。为方便准确表述，通常以“ $\times 10^{-6}$ ”或“ $\mu\text{mol/mol}$ ”的后缀予以表示。再使用同步测量的水体温度、盐度、气压、相对湿度等环境参数，经过“压力转换、水汽校正和温度校正”（按 HY/T 0343.7-2022 中 5.1 的规定）后可计算出 $p\text{CO}_2$ 。

该类仪器可实时原位测量 $p\text{CO}_2$ ，搭载浮标、潜标等平台可实现长期自动连续监测。

4 计量特性

4.1 $x\text{CO}_2$ 示值误差

$x\text{CO}_2$ 示值误差不超过 $\pm 10 \mu\text{mol/mol}$ 。

4.2 $x\text{CO}_2$ 测量重复性

在稳定测试环境中，仪器重复测量结果的相对标准差不大于 2%。

注：以上指标不适用于合格性判定，仅供参考。

5 校准条件

5.1 校准环境条件

环境温度：(25±2)℃；

相对湿度：≤80%；

其他：周围无影响仪器正常工作的机械振动、电磁干扰、CO₂排放源等。

5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 CO₂ 气体标准物质：使用 CO₂ 国家有证标准物质，相对扩展不确定度小于等于 1% ($k=2$)。

5.2.2 走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪：测量范围：(0~3000) μmol/mol；准确度：±1.0 μmol/mol。

5.2.3 恒温水槽：温度波动度优于±0.01℃/30min，温度均匀度优于±0.01℃。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准项目

校准项目包括 $x\text{CO}_2$ 示值误差和 $x\text{CO}_2$ 测量重复性。

6.2 校准方法

首先检查仪器外观是否正常，关键部位是否有生物附着或污染物，线缆连接处是否紧密。确认无影响测量结果的因素后进行校准。

6.2.1 $x\text{CO}_2$ 示值误差

6.2.1.1 校准前准备

- a) 将被校仪器及走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪采水管放入水槽内，采水管应尽量靠近被校仪器水泵位置。
- b) 开启恒温槽并设定控温程序，温度设定值 25℃左右，当温度波动度达到恒温槽指标(5.2.3)后，开启被校仪器及走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪进行预热，预热时间不少于 30min。
- c) 同步被校仪器与走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪软件的系统时间。

d) 配制适当浓度的醋酸、氢氧化钠溶液备用。

e) 根据被校仪器测量范围或用途, 设定 5~7 个校准点, 校准点应均匀分布在前述范围内。

6.2.1.2 $x\text{CO}_2$ 校准

a) 开启被校仪器及走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪数据记录功能, 走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪首先执行标准气体自校程序, 使用不少于 5 个不同浓度的标准气体 (5.2.1) 进行自校。自校程序结束后开始采样测量。

b) 通过向水体加入适量醋酸 (或氢氧化钠) 溶液改变水体酸度, 使 $x\text{CO}_2$ 值依次达到设定的校准点。

c) 走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪显示 $x\text{CO}_2$ 读数达到设定校准点且稳定后, 连续记录至少 6 个测量结果, 如果该组数据相对标准差 (RSD) 小于 0.3% ($x\text{CO}_2$ 读数小于 $1000\mu\text{mol/mol}$ 时) 或 RSD 小于 0.5% ($x\text{CO}_2$ 读数大于等于 $1000\mu\text{mol/mol}$ 时), 则以此组测量结果的算术平均值作为该校准点的标准值。同时记录被校仪器连续 3min 内 $x\text{CO}_2$ 读数, 计算算术平均值作为该校准点的示值。

d) 重复 b)、c) 步骤, 完成所有预设校准点。

e) 重复 a) 步骤中自校程序, 待程序完成后关机结束校准。

6.2.1.3 示值误差计算

按式 (1) 计算示值相对误差。走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪测定的标准值按 HY/T 0343.7-2022 中 5.1.1 的规定进行处理并计算得出。

$$\Delta x_i = x_{ib} - x_{is} \quad (1)$$

式中:

Δx_i 为校准点 i 的示值误差; Δx_{CO_2}

x_{ib} 为被校仪器于校准点 i 的 $x\text{CO}_2$ 测量值;

x_{is} 为走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪于校准点 i 的 $x\text{CO}_2$ 测量值。

6.2.2 $x\text{CO}_2$ 测量重复性

对 6.2.1 中被校仪器测得的数据按式 (2) 分别计算各校准点的相对实验标准差。

$$\text{RSD} = \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x}_j)^2}{n-1}} / \bar{x}_j \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中:

x_j 为被校仪器第 j 个的 $x\text{CO}_2$ 测量值;

\bar{x}_j 为被校仪器 n 个测量结果的平均值；

n 为测量次数。

7 校准结果表达

7.1 校准记录

校准记录格式参见附录 A。

7.2 校准结果处理

校准证书由封面和内页组成，应包括足够的信息。校准证书内页格式参见附录 B。

校准证书至少包含以下内容和信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户、生产单位的名称和地址；
- 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) 对校准规范的偏离说明；
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识、校准员和核验员的签名；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的说明；
- p) 未经校准机构书面批准，不得部分复制证书的声明。

8 复校时间间隔

- a) 新购置或修理后的仪器，建议及时校准；

- b) 在使用过程中，如对仪器的技术指标产生怀疑，建议重新校准；
- c) 为确保仪器准确可靠，通常情况下建议仪器出海前后校准。

附录 A

表 A . 1 海水二氧化碳分压测量仪校准记录表

产品名称		证书编号	
型号/规格		出厂编号	
仪器测量范围		分辨力	
委托单位			
制造单位			
校准依据			
校准所使用的主要计量器具			
名称	测量范围	不确定度或准确度等级或最大允许误差	证书编号
校准时间、地点及其环境条件			
地点		时间	年 月 日
温度 (°C)		相对湿度	%
xCO₂ 示值误差校准结果			
标准 xCO ₂ (μmol/mol)	仪器 xCO ₂ 示值 (μmol/mol)	示值误差 (μmol/mol)	
xCO₂ 测量重复性			
标准 xCO ₂ (μmol/mol)	仪器 xCO ₂ 示值 (μmol/mol)	实验标准差 (μmol/mol)	
备注			

校准员

核验员

附录 B

海水二氧化碳分压测量仪校准证书内页格式

校准中使用的主要计量器具					
名称	测量范围	最大允许误差/不确定度/ 准确度等级	证书编号	有效期至	溯源单位
校准日期、地点及环境条件					
地点:		日期:			
温度:		相对湿度:			
$x\text{CO}_2$ 示值误差校准结果					
标准 $x\text{CO}_2$ ($\mu\text{mol/mol}$)	仪器 $x\text{CO}_2$ 示值 ($\mu\text{mol/mol}$)		示值误差 ($\mu\text{mol/mol}$)		
$x\text{CO}_2$ 测量重复性					
标准 $x\text{CO}_2$ ($\mu\text{mol/mol}$)	实验标准差 ($\mu\text{mol/mol}$)				
备注					
校准结果的扩展不确定度为: $U =$, $k =$					
注:					
1. XXXXX 仅对加盖“XXXXX 校准专用章”的完整报告负责; 未经书面批准, 不得复制本报告。					
2 本证书的校准结果仅对收到的样品负责; 对证书内的所有信息负责, 客户提供的信息除外 (如送检产品信息等)。					
3 送检单位如对本证书有异议, 须在收到本证书十五日内提出复核申请, 逾期不予受理。					

附录 C

示值误差的校准不确定度评定示例

C.1 数学模型

针对校准结果的不确定度进行分析，首先建立数学模型：

$$\Delta x\text{CO}_2 = x\text{CO}_2(b) - x\text{CO}_2(s) + \delta_{bb} \quad (\text{C.1})$$

式中：

$\Delta x\text{CO}_2$ 为示值误差；

$x\text{CO}_2(b)$ 为被校仪器示值；

$x\text{CO}_2(s)$ 为标准值；

δ_{bb} 为水体均匀性引入的差异。

上述分量中 $x\text{CO}_2(s)$ 按 HY/T 0343.7-2022 中 5.1.1 的规定计算得出。为了分析不确定度，对该过程简述如下：

C.1.1 $x\text{CO}_2(s)$ 的获得

每次校准时首次对走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪进行自校时的时刻记为 t_1 ，校准结束后再次自校时的时刻记为 t_2 。 t_1 时测量系列标准气体（假设有 5 个浓度）时读数分别为 S_{11} 、 S_{21} 、 S_{31} 、 S_{41} 、 S_{51} ； t_2 时测量后读数为 S_{12} 、 S_{22} 、 S_{32} 、 S_{42} 、 S_{52} 。通过对 t_1 与 t_2 时刻下对应的读数 s 进行线性拟合内插，可得到 t_1 与 t_2 范围内某 t 时刻下测量系列标准气体的修正后读数 S_{1t} 、 S_{2t} 、 S_{3t} 、 S_{4t} 、 S_{5t} 。利用该修正后的系列标准值绘制工作曲线，对 t 时刻下的走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪测量结果 x 进行修正后得到 x_{corr} ，即式 C.1 中的 $x\text{CO}_2(s)$ 。

C.1.2 $x\text{CO}_2(b)$ 的获得

以上述获得的系列 $x\text{CO}_2(s)$ 为 Y ，以被校仪器实测为 X ，进行线性拟合得到标准曲线。将被校仪器实测值带入标准曲线，计算得到校准后的示值，即 $x\text{CO}_2(b)$ 。

C.1.3 示值误差的获得

按照式 C.1 求算差值，得到校准后的示值误差。

由于上述过程涉及 3 次线性拟合，如采用 GUM 法进行不确定度分析，处理过程较为繁琐。因此本规范中采用蒙特卡洛法（Monte Carlo Method, MCM），利用数值模拟计算不确定度结果。

C.2 MCM 输入

C.2.1 输出量 Y

如 C.1 所示定义示值误差为输出量。

$$Y = x\text{CO}_2(b) - x\text{CO}_2(s) + \delta_{bb} \quad (\text{C.2})$$

C.2.2 输入量 X 及其概率分布

输入量主要包含以下几类，分别来自二氧化碳气体标准物质，校准过程中走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪自校过程，校准过程中标准器读数的随机性及被校仪器读数的随机性，以及由实验环境条件造成的影响等。

1) 二氧化碳气体标准物质定值不确定度，数据源自标准物质证书。记为 $u(x_{s1})$ 、 $u(x_{s2})$ 、 $u(x_{s3})$ 、 $u(x_{s4})$ 、 $u(x_{s5})$ 。

2) 走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪首次自校时 (6.2.1.2 a)) 测量结果的不确定度，由测量随机性导致，因此以测量结果的实验标准差来表征，通过贝塞尔公式计算得到。记为 $u(x_{11})$ 、 $u(x_{21})$ 、 $u(x_{31})$ 、 $u(x_{41})$ 、 $u(x_{51})$ 。

3) 走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪末次自校时 (6.2.1.2 e)) 测量结果的不确定度，计算同 2)。记为 $u(x_{12})$ 、 $u(x_{22})$ 、 $u(x_{32})$ 、 $u(x_{42})$ 、 $u(x_{52})$ 。

4) 校准过程中走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪测量结果的不确定度，计算同 2)。记为 $u(s_1)$ 、 $u(s_2)$ 、 $u(s_3)$ 、 $u(s_4)$ 、 $u(s_5)$ 。

5) 校准过程中被校仪器测量结果的不确定度，计算同 2)。记为 $u(b_1)$ 、 $u(b_2)$ 、 $u(b_3)$ 、 $u(b_4)$ 、 $u(b_5)$ 。

6) 实验环境条件影响。由于恒温水槽内水体 $x\text{CO}_2$ 不均匀造成的被校仪器与标准器间存在固有测量差异而引入的不确定度，通过实验考察，该差值最大为 $0.59\mu\text{mol/mol}$ ，因此以均匀分布估计，范围为 $(-0.3\sim+0.3)$ ，记为 $u(bb)$ 。

以上输入量的分布、期望值及实验标准差等信息汇总在下表中。

表 C.1 输入量汇总

序号	步骤	输入量	分布	期望值	标准差	标准差数据源
1		$u(x_{S1})$	正态分布	1001	1.00	CRM 不确定度
2		$u(x_{S2})$	正态分布	800.2	0.80	CRM 不确定度
3		$u(x_{S3})$	正态分布	500.3	0.50	CRM 不确定度
4		$u(x_{S4})$	正态分布	200.4	0.20	CRM 不确定度
5		$u(x_{S5})$	正态分布	0	\	CRM 不确定度
6		$u(x_{11})$	正态分布	1000.45	0.10	首次自校 SD
7	使用 CO ₂	$u(x_{21})$	正态分布	799.44	0.10	首次自校 SD
8	标准气体	$u(x_{31})$	正态分布	500.83	0.10	首次自校 SD
9	自校	$u(x_{41})$	正态分布	200.56	0.10	首次自校 SD
10		$u(x_{51})$	正态分布	0.12	0.10	首次自校 SD
11		$u(x_{12})$	正态分布	1001.98	0.10	末次自校 SD
12		$u(x_{22})$	正态分布	800.81	0.10	末次自校 SD
13		$u(x_{32})$	正态分布	501.67	0.10	末次自校 SD
14		$u(x_{42})$	正态分布	200.91	0.10	末次自校 SD
15		$u(x_{52})$	正态分布	0.22	0.10	末次自校 SD
16		$u(s_1)$	正态分布	991.32	1.00	标准值 SD
17		$u(s_2)$	正态分布	807.16	0.20	标准值 SD
18		$u(s_3)$	正态分布	560.60	0.58	标准值 SD
19		$u(s_4)$	正态分布	405.84	0.70	标准值 SD
20		$u(s_5)$	正态分布	109.60	0.30	标准值 SD
21	校准过程	$u(b_1)$	正态分布	1049.81	1.46	仪器示值 SD
22		$u(b_2)$	正态分布	862.32	2.11	仪器示值 SD
23		$u(b_3)$	正态分布	602.92	0.98	仪器示值 SD
24		$u(b_4)$	正态分布	440.51	0.51	仪器示值 SD
25		$u(b_5)$	正态分布	125.19	0.40	仪器示值 SD
26		$u(bb)$	矩形分布	0	0.18	xCO ₂ 场均匀性评估

C.2.3 建立函数模型

1) xCO₂(s)的获得

C.2 式中的标准值来自某一校准点下走航式 pCO₂ 分析仪测量的一组结果的算术平均值。该组中每个测量结果可由下式计算。

$$xCO_2(s) = a + b \times xCO_2(s') \quad (C.3)$$

式中：

$xCO_2(s)$ 为经修正后每个测量结果的读数。

a 为 t 时刻下标准器自校后各点测量结果与标准物质标称值进行线性拟合后得到标准曲线的截距；

b 为上述标准曲线的斜率；

$xCO_2(s')$ 为每个测量结果的实测读数。

t 时刻下标准器某个自校点测量结果为 t_1 （首次自校）与 t_2 （末次自校）时刻两次自校

结果线性拟合后内插值。即：

$$s\text{CO}_2(1t) = c + d \times s\text{CO}_2(1t') \quad (\text{C.4})$$

式中：

$s\text{CO}_2(1t)$ 为经修正后 t 时刻下自校点 1 的测量结果。

c 为 t_1 与 t_2 时刻下自校点 1 两次测量结果与时间进行线性拟合后得到标准曲线的截距；

d 为上述标准曲线的斜率；

$s\text{CO}_2(1t')$ 为 t 时刻自校点 1 的实测读数。

2) $x\text{CO}_2(b)$ 的获得

以上述获得的系列 $x\text{CO}_2(s)$ 为 Y ，以被校仪器实测为 X ，进行线性拟合得到标准曲线。

将被校仪器实测值带入标准曲线，计算得到校准后的示值，即 $x\text{CO}_2(b)$ 。

$$x\text{CO}_2(b) = e + f \times x\text{CO}_2(s') \quad (\text{C.5})$$

式中：

$x\text{CO}_2(b)$ 为经校准后被校仪器的测量结果。

e 为标准曲线的截距；

f 为标准曲线的斜率；

$x\text{CO}_2(s')$ 为被校仪器实测值。

3) 示值误差的获得

按照式 C.1 求算示值误差。

C.3 MCM 传播及输出

采用 Crystal-Ball 软件进行数据模拟预测，依据 JJF 1059.2 中规定，试验次数选择 10^6 ，可为输出量提供 95%包含区间。按照 C.2.2 所述定义各输入量，并将表 C.1 信息输入；按照 C.2.3 描述的函数关系，建立输入量与输出量间的联系，输入 $\Delta x\text{CO}_2$ 的计算结果表达并定义为预测值。运行模拟程序，程序根据输入量及其分布信息，进行 10^6 次随机模拟试验。最后给出预测值的结果，包含经过模拟得出的预测值的最优分布，及期望值和标准差，此标准差即为结果的标准不确定度。

C.4 结果

通过模拟计算，各校准点示值误差的最优拟合分布均为“正态分布”（图 C.1），标准不确定度由模拟计算结果给出（图 C.2）。取扩展因子 $k=2$ ，不确定度结果汇总见表 C.2。



图 C.1 分布拟合优度结果

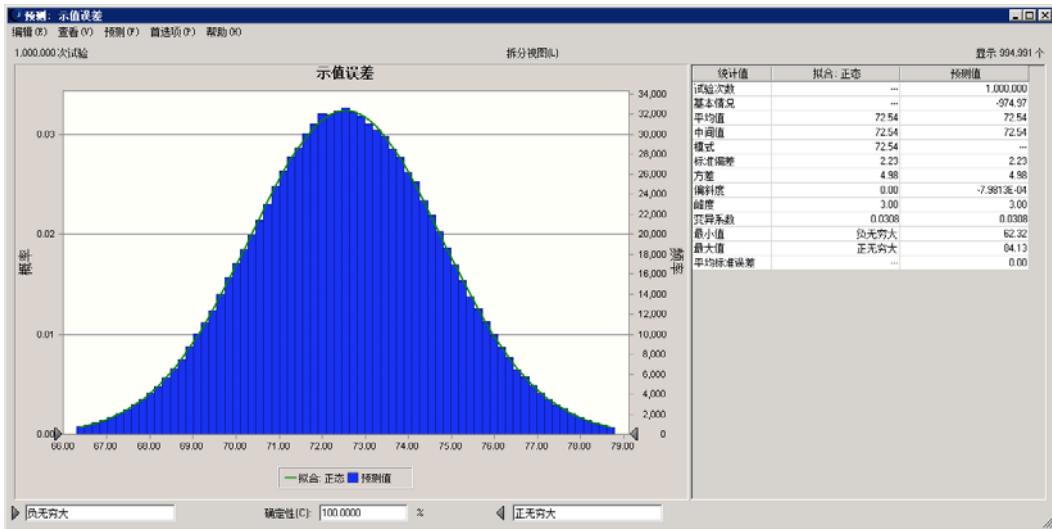


图 C.2 模拟频率图及统计结果

表 C.2 不确定度结果汇总

序号	标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	标准不确定度 ($\mu\text{mol/mol}$)	扩展不确定度 ($k=2$) ($\mu\text{mol/mol}$)
1	991.32	2.23	4.5
2	807.16	2.23	4.5
3	560.60	2.23	4.5
4	405.84	2.23	4.5
5	109.60	2.23	4.5