

国家计量技术规范《海水二氧化碳
测量仪（传感器）校准规范》
研究报告

国家海洋标准计量中心

国家海洋计量站

2022年11月

目 录

1. 前言.....	1
2. 实验设计.....	2
2.1 校准原理.....	2
2.2 实验方法.....	3
2.3 仪器设备及试剂.....	3
3. 结果与讨论.....	5
3.1 水体温场性能.....	5
3.2 NDIR 检测器稳定性.....	8
3.3 $x\text{CO}_2$ 场波动性.....	10
3.4 $x\text{CO}_2$ 场均匀性.....	11
3.5 $x\text{CO}_2$ 调节变化速度.....	13
3.6 校准实验条件选定.....	15
3.7 校准结果验证.....	17
4. 结论.....	18
参考文献.....	19

1. 前言

二氧化碳气体 (CO_2) 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 CO_2 , 自工业革命以来人类活动排放的 CO_2 总量的 30% 被海洋吸收^[1,2]。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^[3]。因此开展海洋碳循环研究及海气通量交换观测^[4], 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, 与总溶解无机碳 (DIC)、总碱度 (TA) 及 pH 共同组成海水 CO_2 参数体系, 与其他辅助信息结合在一起可实现对海水 CO_2 体系的完整描述^[5]。目前气体 CO_2 测量技术中比较成熟的主要有非色散红外光谱法 (NDIR)^[6] 和光腔衰荡光谱法 (CRDS)^[7], 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^[8,9]; 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。以上气体检测器测量准确性可主要依靠标准 CO_2 气体标定来保障, 而海洋中所使用的 $p\text{CO}_2$ 传感器不仅包含气体 CO_2 检测器, 还需要配备水气分离结构, 因此需要考虑整机性能的评估, 目前常用做法是通过比对的形式进行评价。国际海洋碳协调计划 (IOCCP) 曾多次组织仪器比对工作^[10,11], 各国研究者也针对不同类型/原理的设备开展了一系列室内校准及现场比对的研究^[12-16], 结果显示针对同一区域范围水体的 $p\text{CO}_2$ 观测, 不同设备的测量结果即使在室内较稳定的环境中仍然存在着差异。

为了在一定范围内统一 $p\text{CO}_2$ 观测的数据, 提高各类调查结果的数据质量, 本文在上述工作的基础上, 探索了一种针对 $p\text{CO}_2$ 传感器的室内校准技术。从计量学的角度对测试条件进行了详细考察和评价, 并给出通过该方法校准后的数据, 其校准结果的不确定度为 $4.5 \mu\text{mol/mol}$ 。

2. 实验设计

2.1 校准原理

在室内建立校准系统，主要包括一个稳定、均匀的模拟 $p\text{CO}_2$ 水体环境，一台走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪作为标准器（可实时获取水体 $p\text{CO}_2$ 值作为“标准值”），该设备采用喷淋式水气平衡器将水样中的 CO_2 提取出后，经过干燥、恒温等处理导入 NDIR 检测器测定，同时该检测器可定期使用有证标准物质（ CO_2 标准气体）进行定标，以确保其测量准确性和可溯源性。同时在同一水体环境下使用定标对象（海水 $p\text{CO}_2$ 传感器）同步测量，所得结果为“仪器示值”。通过对标准值与仪器示值的比较分析，达到评价定标对象测量准确度的目的。上述水体环境由一台大型恒温水槽实现，而走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪由于技术成熟，其准确度及稳定性皆被国际海洋碳学科领域专家广泛认可，因此本工作中作为“标准器”（即参考标准）使用。

走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪与海水 $p\text{CO}_2$ 传感器一般均可直接给出“干空气 CO_2 摩尔分数”，即 $x\text{CO}_2$ 。而由 $x\text{CO}_2$ 计算出 $p\text{CO}_2$ ，则要经过压力转换、水汽校正及温度校正^[17]，此过程中需要引入海水温度、盐度以及大气压等参量。由于以上辅助参量的校准可按照相关标准方法开展，不在本工作研究范围内，因此以下仅针对 $x\text{CO}_2$ 测量结果进行校准研究。

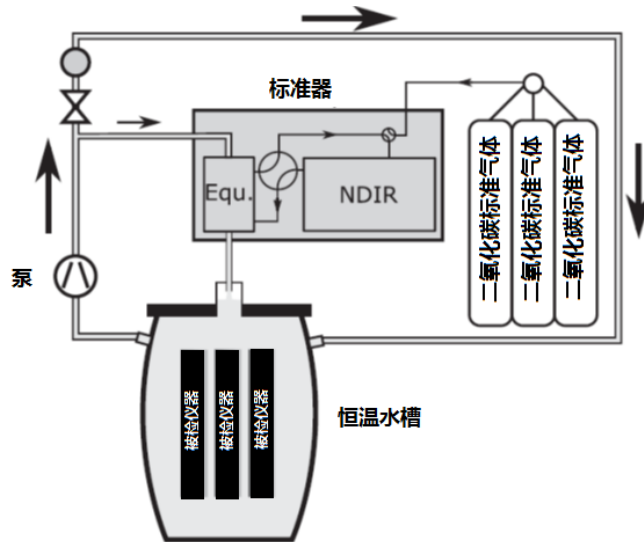


图 1 海水二氧化碳分压传感器校准装置^[16]

2.2 实验方法

为了确定校准方法中各环节的控制条件,及评估各类可能影响校准结果准确度及精密度的因素,实验中采用单因素分析方法对水体温度、NDIR 检测器稳定性、模拟环境中 $x\text{CO}_2$ 波动性/均匀性、 $x\text{CO}_2$ 调节过程等进行了试验测试。并按照确定的校准流程对一台传感器实施了校准,对校准后的结果进行了分析以验证校准的效果。

2.3 仪器设备及试剂

2.3.1 标准器设备指标

走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪: General Oceanics 公司 8050 型(以下简称 GO 8050)走航式二氧化碳检测系统,NDIR CO_2 气体检测器测量范围: $(0\sim 3000)\mu\text{mol/mol}$, 准确度: $\pm 1.0\mu\text{mol/mol}$ 。该设备内部结构可分为干箱与湿箱两个区域,干箱内装有 LI-COR 公司 Li 7000 型 CO_2 检测器、控制主机、电源等;湿箱内安置喷淋式气液分离器、给排水管路阀门等。

高精度恒温水槽: 有效容积 700L, 有效工作区域尺寸 $(\Phi 70\times 100)\text{cm}$ 。温度均匀度优于 0.002°C ; 温度稳定性优于 $0.002^\circ\text{C}/30\text{min}$ 。温度可控范围 $(0\sim 40)^\circ\text{C}$ 。

测温仪: Fluke 1594 精密电阻测温仪, 电阻比相对误差 5×10^{-6} (1Ω); Fluke

二等铂电阻温度计。

2.3.2 被校 $p\text{CO}_2$ 传感器指标

Contros HydroC CO_2 传感器, $p\text{CO}_2$ 测量范围 (0~1000) μatm , 准确度 $\pm 1.0\% \times$ 读数。

2.3.3 化学试剂及标准物质

使用醋酸、氢氧化钾配制溶液, 用于调节水体酸度来改变 $x\text{CO}_2$ 。试剂纯度均为分析纯。

使用两套气体 CO_2 标准物质用于标准曲线测定, 对标准器测量数据进行修正。两套标准物质均为中国计量科学研究院制备, 其中系列 A 依托“重量法”定值技术, 通过红外光谱和光强衰荡光谱分析技术, 实现高精度定值, 不确定度指标为 2‰; 系列 B 为技术成熟的国家有证标准物质, 不确定度指标为 1‰。

表 1 二氧化碳标准物质技术参数

标物 种类	氮中二氧化碳气体标准物质 A		氮中二氧化碳气体标准物质 B	
	标准物质编号	标准值 (mol/mol)	标准物质编号	标准值 (mol/mol)
1	NIM-RM(QT20)0720	1001×10^{-6}	GBW 08114	495×10^{-6}
2	NIM-RM(QT20)0721	800.2×10^{-6}	GBW 08115	1000×10^{-6}
3	NIM-RM(QT20)0722	500.3×10^{-6}	GBW 08115	2020×10^{-6}
4	NIM-RM(QT20)0723	200.4×10^{-6}	GBW 08115	3050×10^{-6}
5	NIM-RM(QT20)0724	0	——	0

2.3.4 计量溯源性

作为标准器的 GO 8050, 其检测器采用非色散红外气体 CO_2 检测器, 由计量技术机构参照 JJG 635-2011《一氧化碳、二氧化碳红外气体分析器》校准溯源。测量结果 $x\text{CO}_2$ 通过建立工作曲线可溯源至中国计量院研制的高精度 CO_2 标准气体, 系列 A 标准气体的量值定值技术经参加 BIPM 组织的关键比对活动得到确认^[18], 确保数据准确可靠; 系列 B 标准气体为国家有证标准物质, 量值可溯源至国家计量基标准。

3. 结果与讨论

3.1 水体温场性能

由于温度对 CO₂ 在水中溶解度的影响^[5], 校准过程中需提供恒定均匀的水体温场环境, 以排除温度变化及区域温差带来的校准误差。试验中所采用的恒温水槽为海洋仪器校准专用设备, 为了确认该设备的温场性能, 通过对恒温状态下的水体进行测量, 评价其温场均匀度及波动度。

考察水槽有效工作区域内温场均匀性, 采用两支铂电阻温度计 (SPRT) 同时测量水体内同一水平面上不同位置点温度: SPRT-1 始终位于中心 O 点, SPRT-2 顺序置于 A、B、C、D 四点 (图 2), 记录上述测量结果 T_O 、 T_A 、 T_B 、 T_C 、 T_D (同一点至少 4 个测量结果) 并计算同一时间段内 T_O 与外围位置点的温度差值 ΔT_i , 在另一水平面内重复上述测量并计算 $\Delta T_i'$, 以该 8 个差值结果的极差作为该水平面下均匀性的表征结果。 $\Delta T_{max} = 0.0013^\circ\text{C}$, $\Delta T_{min} = -0.0002^\circ\text{C}$, 因此均匀性为 0.0015°C 。

$$\Delta T_i = \bar{T}_i - \bar{T}_O \quad (1)$$

式中:

ΔT_i 为测量 i 点的温度差值, $i=A、B、C、D$;

\bar{T}_i 为 i 点测量结果的平均值;

\bar{T}_O 为测量 i 点时, 中心 O 点的测量平均值。

表 2 均匀性测试数据

位置点	\bar{T}_O	\bar{T}_i	ΔT_i
A	25.5330	25.5332	0.0002
B	25.5326	25.5334	0.0008
C	25.5329	25.5342	0.0013
D	25.5326	25.5332	0.0006
A'	25.5326	25.5330	0.0004
B'	25.5334	25.5334	0.0000
C'	25.5332	25.5335	0.0003
D'	25.5325	25.5323	-0.0002

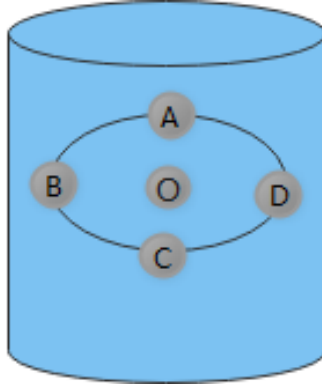


图 2 温场均匀性测量点位设置

为考察水槽有效工作区域内温场稳定性，在室温下（25.5℃左右）连续测定恒温状态下同一位置的水体温度，温度测量采样频率为 10s/样，连续测定 10min 获得 60 个测量数据，以该系列数据的极差作为稳定性表征量值。经测量 $T_{max} = 25.5336^{\circ}\text{C}$ ， $T_{min} = 25.5324^{\circ}\text{C}$ ，因此稳定性为 0.0012°C 。

为了进一步确认水体温度变化对 $x\text{CO}_2$ 测量结果的影响，通过改变恒温槽内水体温度，监测此过程中 GO 8050 的测量结果。分别设定水体温度约为 20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C ，测量结果如下图所示。由于恒温槽内水体可认为属于单一水团，温度变化可引起碳酸盐系统热力学平衡移动进而改变 $x\text{CO}_2$ ，两者变化呈正相关^[19]。由图可见，随着水体温度升高 $x\text{CO}_2$ 显著升高，变化速率基本恒定，约为每 0.001°C 变化 $0.05 \mu\text{mol/mol}$ 。基于以上测试结果，本试验中所建立的模拟水体环境由于自身温度波动，所引起的水中 $x\text{CO}_2$ 变化最大约为 $0.05 \mu\text{mol/mol}$ 。相对于校准对象指标及校准目的，该影响极小可忽略不计。而如果所采用的恒温水槽波动性或均匀性指标较低，如大于 0.01°C 时由于温度变化所引起的本底 $x\text{CO}_2$ 波动或不均匀可能超过 $1 \mu\text{mol/mol}$ ，此时应将该影响因素考虑到误差的不确定度中进行评估。

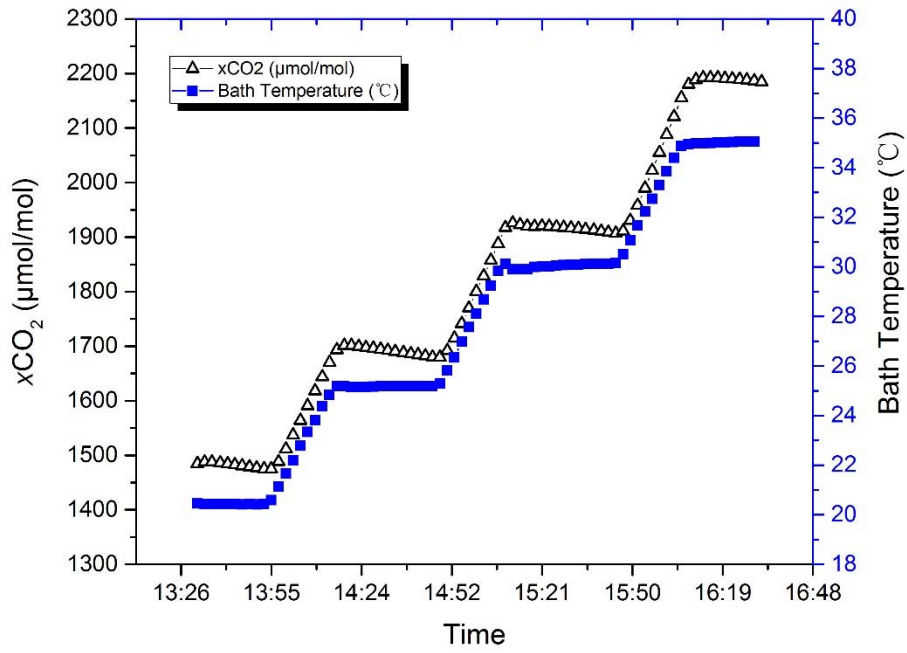


图 3 xCO_2 随水体温度变化情况

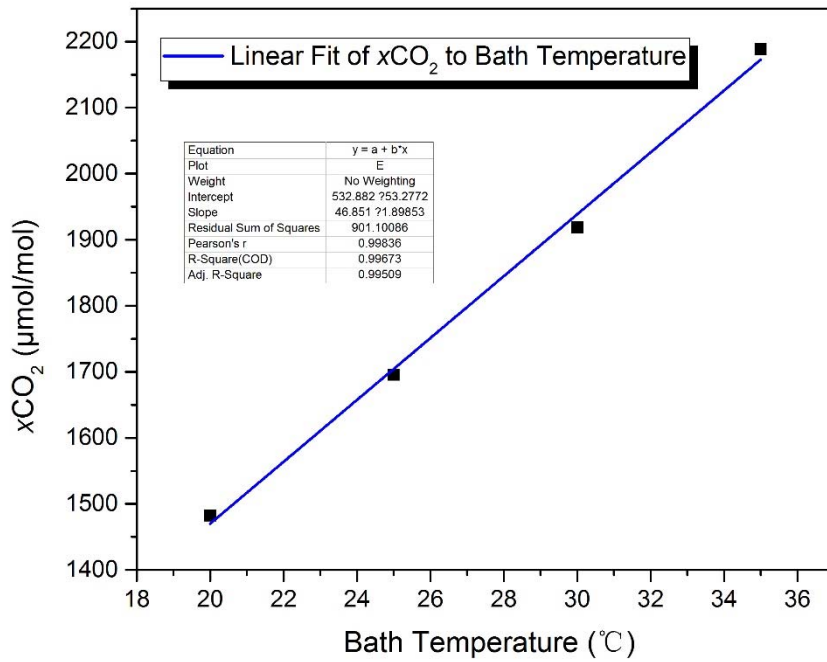


图 4 水体温度与 xCO_2 正相关关系

3.2 NDIR 检测器稳定性

NDIR 检测器受温度影响会产生漂移情况^[12]。本研究所采用的 Li-7000 型检测器，厂商标称指标为：零点漂移： ± 0.3 ($\mu\text{mol}/\text{mol}/^\circ\text{C}$)；量程漂移： $\pm 0.2\% / ^\circ\text{C} \times$ 读数。为了确认该指标，通过改变环境温度 (20.0°C 、 22.5°C 、 24.0°C 、 26.0°C 、 27.5°C 、 29.5°C) 进而改变检测器温度的过程中，向 NDIR 检测器中持续通入标称值为 0、500 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、1000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、2000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 、3000 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 的标准气体，记录测量结果。如图 5 所示在约 10°C 的变温过程中，零点漂移最大为 0.047 ($\mu\text{mol}/\text{mol}/^\circ\text{C}$)。除 0 点外的其他浓度点均有不同程度的波动变化，大约在 ($6\sim 11$) $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 左右，即 ($0.6\sim 1.1$) $\mu\text{mol}/\text{mol}/^\circ\text{C}$ 。

因此保持环境温度恒定对减小标准器漂移十分重要。通过实验中观察 GO 8050 工作期间温度波动，在一次校准试验过程中 (约 6h)，环境温度变化幅度在 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内 (图 6)。另一方面，使用行业内规范的修正方法，使用 CO_2 标准气体定期对 NDIR 检测器定标的结果，采用内插方式对两次定标期间的各数据点进行校正^[17]，可基本消除环境温度等因素造成的 NDIR 检测器漂移的影响。

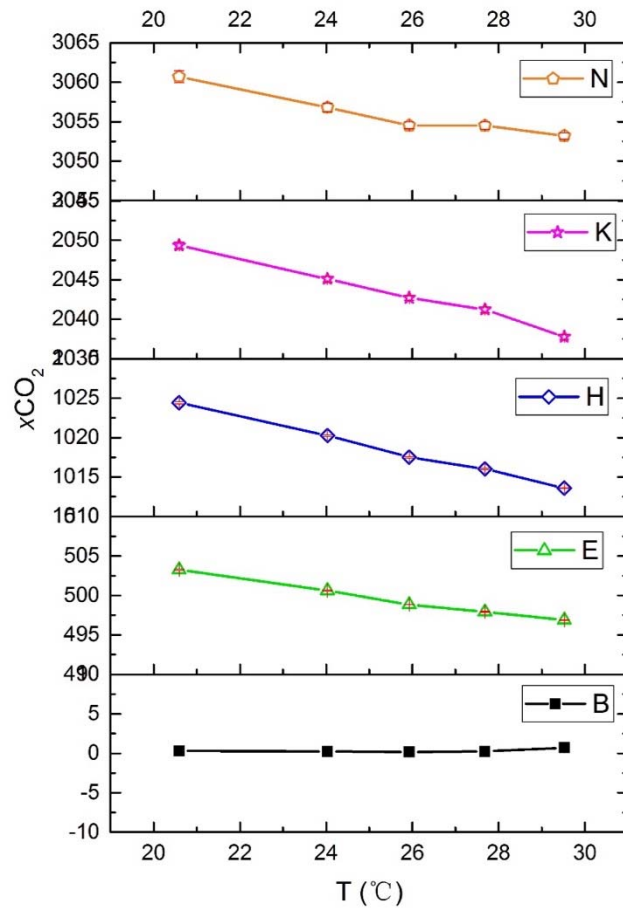


图 5 环境温度变化对 xCO_2 测量的影响

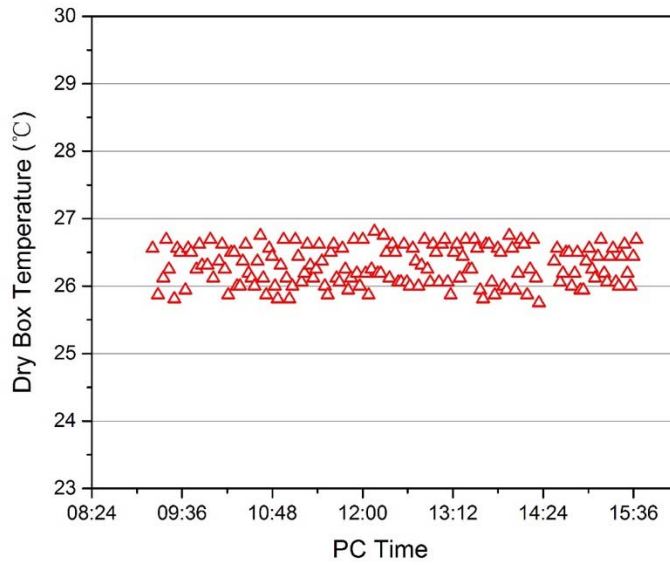


图 6 标定过程中 GO 8050 干箱内温度监控结果

3.3 $x\text{CO}_2$ 场波动性

在校准过程中，水体 $x\text{CO}_2$ 应尽可能保持恒定以减小背景漂移所引入的测量误差，但由于空气交换及水体内化学平衡变化等影响，水体 $x\text{CO}_2$ 很难始终保持绝对恒定。因此对恒温状态水体内同一位置下的 $x\text{CO}_2$ 进行了连续测量，评估本底波动性情况，选取 6 个浓度水平分别进行 30min 的波动性观测。试验中通过在水槽开口处密封的方式减小水体与空气交换等措施充分减小可能引起水体 CO_2 含量波动度影响因素。

从图 7 可见随着时间推移在 30min 内所测得的 14 个数据在多数浓度水平下 $x\text{CO}_2$ 均存在缓慢的漂移，约 (2~4) $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 。计算其标准差 (SD) 及相对标准差 (RSD) 分别为 (0.5~1) $\mu\text{mol}/\text{mol}$ 和 (0.05%~0.9%)。考虑校准操作工作效率及数据代表性影响因素，若校准时取其中 10min 内的连续 6 个数据计算平均值作为“标准值”，RSD 可控制在 0.30%以内。且由于水体环境作为标准器及被待校准传感器共同的测量对象，其 $x\text{CO}_2$ 波动情况将同时影响两者的测量结果，在计算示值误差时两者所受的影响可基本相互抵消。

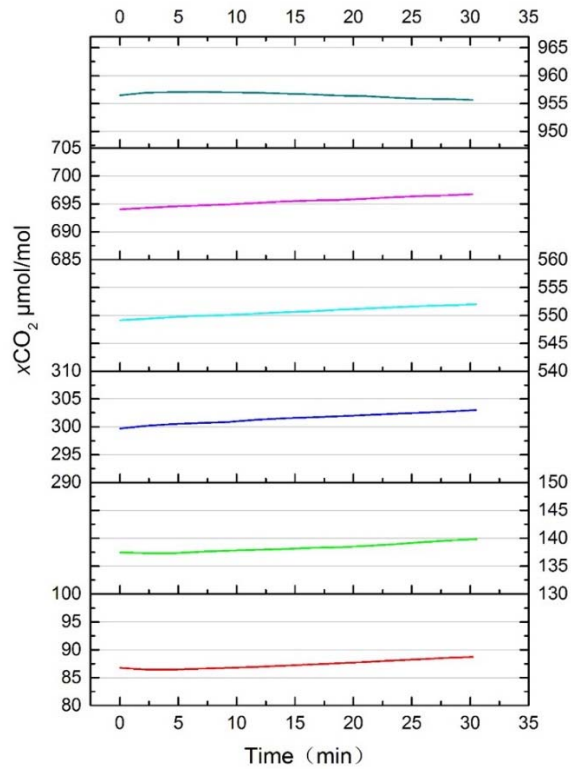


图 7 水中 $x\text{CO}_2$ 的稳定性

3.4 $x\text{CO}_2$ 场均匀性

水槽内不同区域水体 $x\text{CO}_2$ 的一致性，是室内模拟实验环境的重要前提，实验中处于不同位置的多台测量设备所测量的对象是否一致，决定了结果在何种程度上具有可比性。水体 $x\text{CO}_2$ 场均匀性研究包括水平和纵深两个维度，分别考察恒温槽有效工作区域内同一深度下 4 个不同位置，及同一垂直投影位置下 4 个不同深度（图 8）水体 $x\text{CO}_2$ 的一致性。水平深度下依次将仪器采水口置于 O-A-B-C-D-O（水深 70cm，四周各点距 O 点约 25cm），垂直深度下依次将仪器采水口置于 H-G-F-E-H（水深 90cm、70cm、50cm、30cm）。数据采集时间 15min 左右，获得测量结果 7~8 个。

分别在（0~1 000） $\mu\text{mol/mol}$ 及（1 000~2 000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内开展上述试验。结果如图 9、10 所示，（0~1 000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内纵向维度 $x\text{CO}_2$ 极差为 0.16 $\mu\text{mol/mol}$ ，横向维度 $x\text{CO}_2$ 极差为 0.59 $\mu\text{mol/mol}$ ；（0~2 000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内纵向维度 $x\text{CO}_2$ 极差为 0.69 $\mu\text{mol/mol}$ ，横向维度 $x\text{CO}_2$ 极差为 1.47 $\mu\text{mol/mol}$ ；因此

在开展校准时应尽量使标准器及待校准传感器进水口互相靠近，以减小本底均匀性引入的差异。

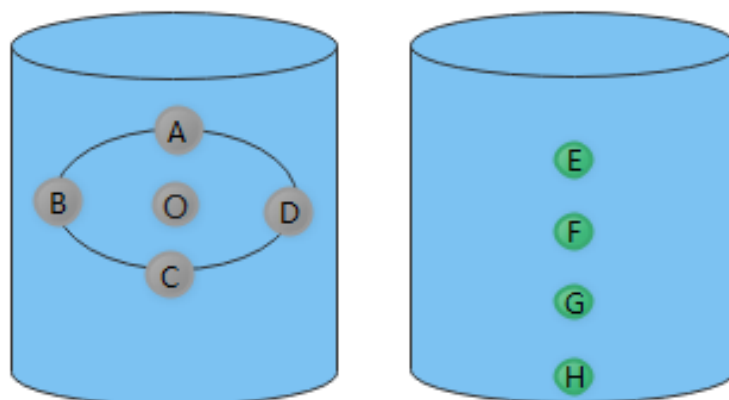


图 8 $x\text{CO}_2$ 均匀性测量点位设置

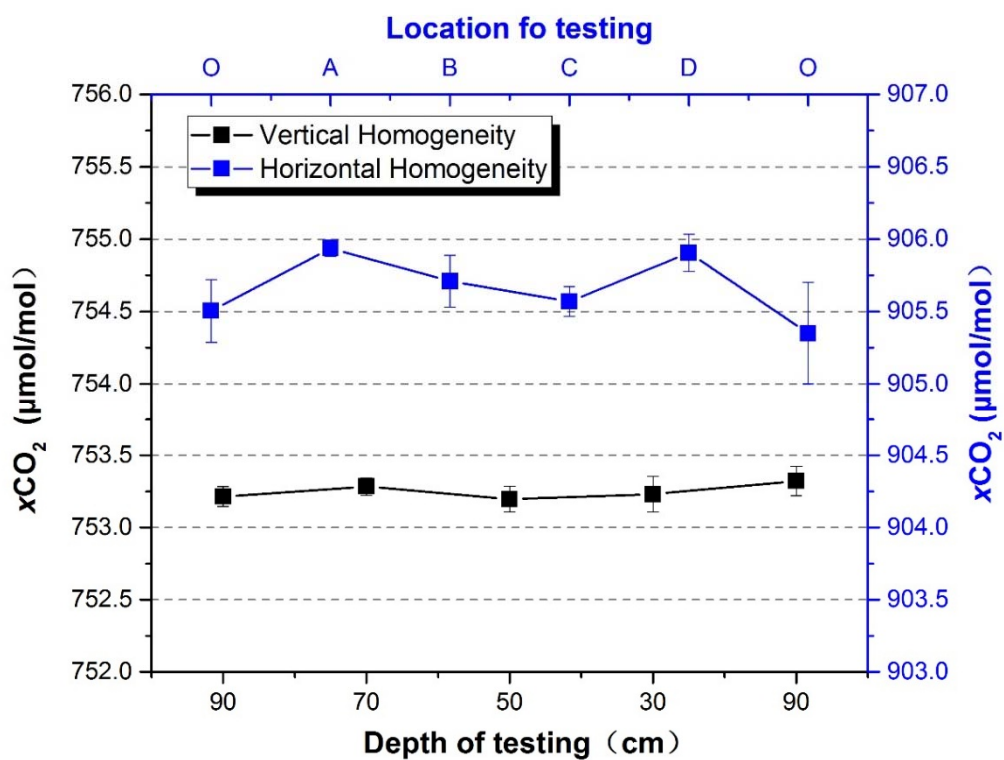


图 9 水中 $x\text{CO}_2$ 的均匀性 (水体 $x\text{CO}_2 < 1000 \mu\text{mol/mol}$)

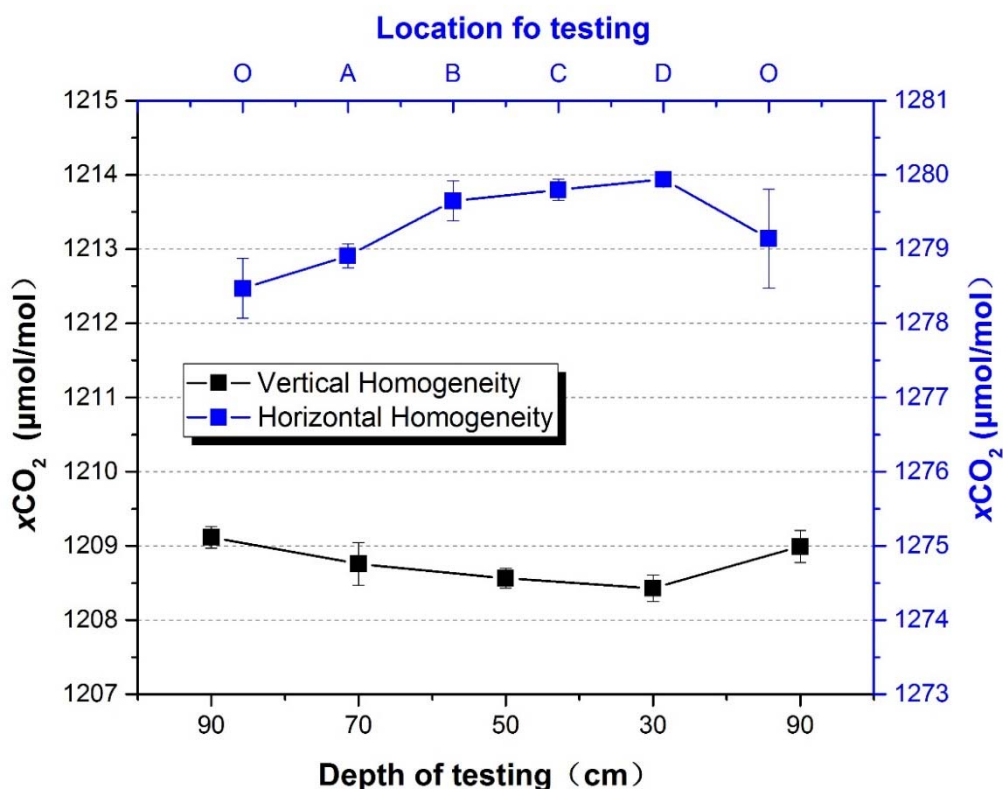
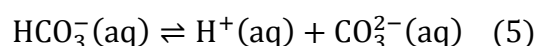
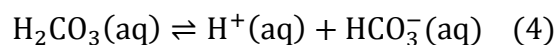
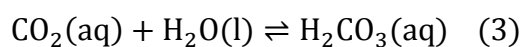


图 10 水中 $x\text{CO}_2$ 的均匀性 (水体 $x\text{CO}_2 > 1000 \mu\text{mol/mol}$)

3.5 $x\text{CO}_2$ 调节变化速度

校准过程需在被校仪器测量范围内均匀选择多个水平值,并依次校准以获取系列校准数据用于修正或拟合结果,因此模拟环境应能实现便捷、快速的多水平变化调节。实验中考察了向水体加入酸或碱,或向水体内通入 CO_2 或 N_2 两种方式以实现 $x\text{CO}_2$ 改变。前者通过改变水体 pH 值进而影响水中 CO_2 的溶解平衡(式 2~5),随着 H 离子增加最终会导致 $\text{CO}_2(\text{g})$ 上升,即 $x\text{CO}_2$ 增加,反之 $x\text{CO}_2$ 则下降;后者可直接改变水体中目标气体含量进而改变 $x\text{CO}_2$ 。经过实验发现,两种方式均能实现 $x\text{CO}_2$ 的快速变化,但通入气体所引起的变化相对较为剧烈,从控制及操作的角度不易实现;而向水体中加入酸/碱的方式则较为便捷,且效果较为平稳,因此后续针对加入酸碱的方式继续进行详细考察。



采用乙酸（HCOOH，简称为 HAc）及氢氧化钠（NaOH）配制 2mol/L 的溶液，用于调节恒温槽内水体 $x\text{CO}_2$ 。通过多次试验得出结论，在（2.5~3）h 内可实现（200~1000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内 5 个校准点的过渡（图 11）；在（6~7）h 内可实现（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内 8 个校准点的过渡（图 12）。（200~1000） $\mu\text{mol/mol}$ 变化范围内，每个校准点下可获得至少 6 个稳定有效标准值，其 RSD 在 0.2% 以内。调节期间， $x\text{CO}_2$ 变化速率在（6~16） $\mu\text{mol/mol/min}$ 左右。而调节范围扩展至（200~2000） $\mu\text{mol/mol}$ 后，每个校准点浓度水平下稳定度相对稍差，尤其是当 $x\text{CO}_2$ 升至 1000 $\mu\text{mol/mol}$ 后，取稳定阶段的连续 6 个测量结果，计算平均值和 RSD，离散度最大点达到 0.5%。当采用逐渐升高 $x\text{CO}_2$ 的模式时，稳定性相对更差。因此在开展校准工作时，应尽量选择在（200~1000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内进行，如需在 1000 $\mu\text{mol/mol}$ 以上范围进行，应选择在水体中加入碱的方式逐步降低 $x\text{CO}_2$ ，有利于获得更为准确可靠的数据。

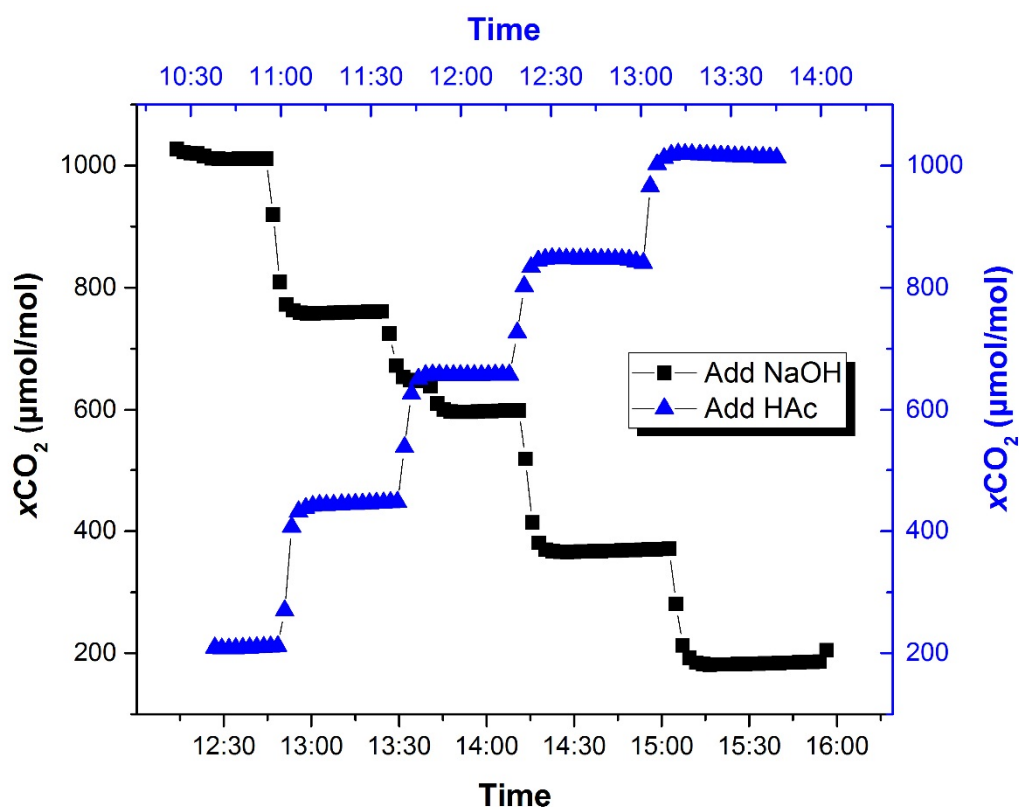


图 11 $x\text{CO}_2$ 递变过程（200 $\mu\text{mol/mol}$ ~1000 $\mu\text{mol/mol}$ ）

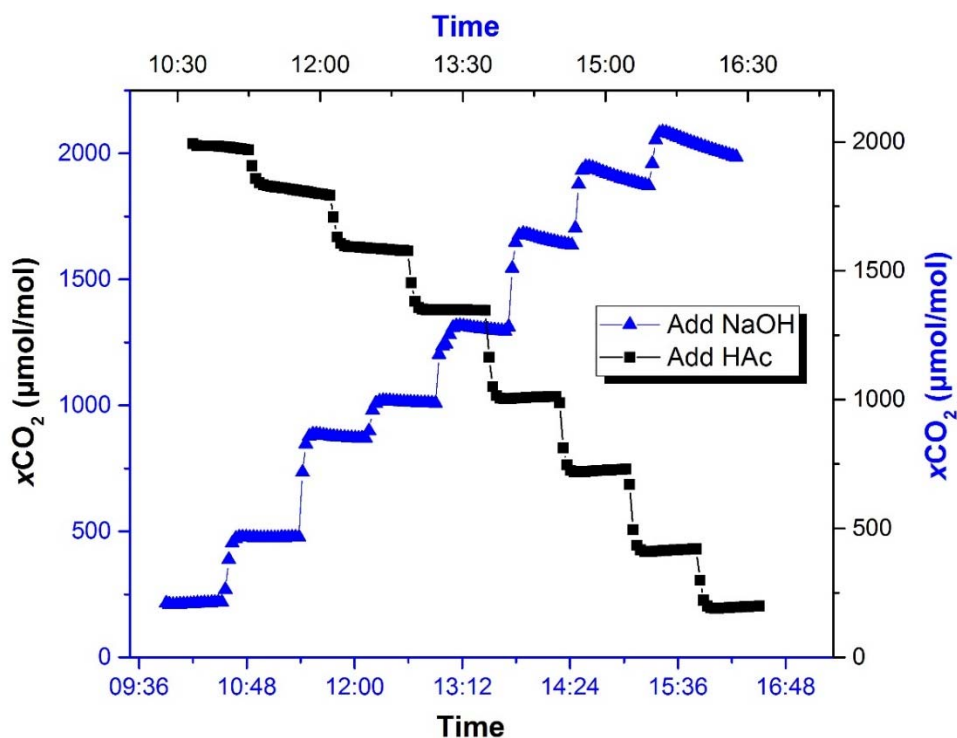


图 12 xCO₂ 递变过程 (200μmol/mol~2000μmol/mol)

3.6 校准实验条件选定

依据以上试验结果，设计校准试验操作及相关实验条件如下：

3.6.1 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。

3.6.2 xCO₂ 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。

3.6.3 计算示值误差

按照 HY/T 0343.7-2022 中^[17]5.1.1 的方法对走航式 $p\text{CO}_2$ 分析仪的数据进行处理，获得标准值。按式（6）计算示值相对误差。

$$\Delta x_i = \frac{x_{ib} - x_{is}}{x_{is}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

Δx_i 为校准点 i 的示值相对误差； 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。

3.6.4 测量重复性

在最高 $x\text{CO}_2$ 校准点，待被校仪器测量值稳定后，连续记录 12 个测量结果，按式（2）计算相对标准差。

$$\text{RSD} = \left(\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x}_j)^2}{n-1}} / \bar{x}_j \right) \times 100\% \quad (7)$$

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。

3.7 校准结果验证

为了验证该校准方法的性能，依据上述校准实验条件，采用 1 台 $p\text{CO}_2$ 传感器作为被校仪器，进行校准验证实验。依据该仪器的测量范围，在（100~1000） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内均匀选取 5 个校准点，全部校准实验完成用时约 5h。按照 3.6 节所述流程进行校准操作及数据处理。以标准值—仪器示值进行线性拟合得到标准曲线，曲线线性相关度 R^2 为 0.9998。通过拟合得到修正函数 $Y=a+bX$ ，将初始示值带入该函数后得到修正后示值。

通过校准可以看出，该传感器的示值误差明显改善，校准后误差相较校准前初始误差减小了一个数量级。

表 3 校准实验验证结果

标准值 ($\mu\text{mol/mol}$)	标准值 RSD %	初始示值 ($\mu\text{mol/mol}$)	校准示值 ($\mu\text{mol/mol}$)	校准前误差 ($\mu\text{mol/mol}$)	校准后误差 ($\mu\text{mol/mol}$)
991.42	0.10	1050.42	988.17	59	-3.25
806.74	0.02	862.32	808.96	55.58	2.22
560.12	0.10	602.92	561.82	42.8	1.70
405.32	0.17	440.51	407.09	35.19	1.77
109.12	0.27	125.19	106.68	16.07	-2.44

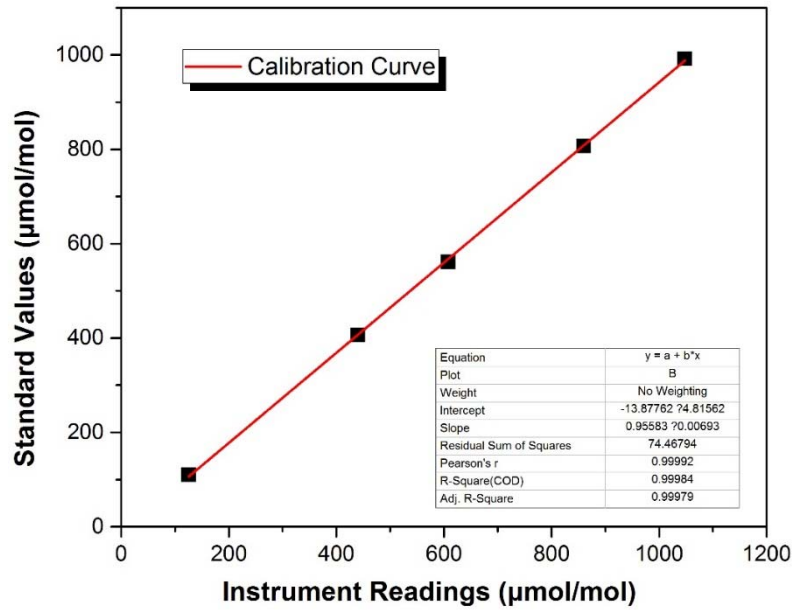


图 13 校准工作曲线

4. 结论

通过实验研究，利用室内校准装置对海水 $p\text{CO}_2$ 传感器的校准过程及条件设定进行了探索。通过一系列测试，对该系统复现 CO_2 环境的稳定性、均匀性及可调节性能进行了考察，对水体温度波动性、均匀性、环境温度影响等因素进行了评估。在以上结果的基础上确定了海水 $p\text{CO}_2$ 传感器校准的步骤和条件，并开展了校准实验验证，对 1 台海水 $p\text{CO}_2$ 传感器在 (0~1000) $\mu\text{mol/mol}$ 范围内进行了校准。结果显示经过校准后的误差相较初始误差减小了一个数量级，校准效果显著。

致谢：感谢自然资源部第一海洋研究所宁春林研究员提供海水 $p\text{CO}_2$ 传感器用于验证试验。

参考文献

- [1] Haszeldine R.S., Carbon capture and storage: how green can black be [J]. *Science*, 2009, 325(5948), 1647-1652.
- [2] Sabine C.L., Feely R.A., Gruber N. et al. The oceanic sink for anthropogenic CO₂ [J]. *Science*, 2004, 305(5682): 367-71.
- [3] Doney S.C., Balch W.M., Fabry V.J. et al. Ocean acidification: a critical emerging problem for the ocean sciences [J]. *Oceanography*, 2009, 22: 16-25.
- [4] Bender M., Doney S.C., Feely R.A., Fung I.Y. et al. A Large Scale Carbon Observing plan: In Situ Oceans and Atmosphere (LSCOP) [M]. *Nat.Tech.Info. Services*, Springfield, 2002, 201 pp.
- [5] Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R. (Eds.) Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements [M]. *PICES Special Publication 3*, 2007, 191 pp.
- [6] Vallon R., Soutadé J., Vérant J.L. et al. A compact tunable diode laser absorption spectrometer to monitor CO₂ at 2.7 μm wavelength in hypersonic flows [J]. *Sensors*, 2010, 10(6), 6081-6091.
- [7] Maher D.T., Santos, I.R., Leuven J.R.F.W., et al. Novel Use of Cavity Ring-down Spectroscopy to Investigate Aquatic Carbon Cycling from Microbial to Ecosystem Scales [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22), 12938-12945.
- [8] Atamanchuk D., Tengberg A. Aleynik D., et al. Detection of CO₂ leakage from a simulated sub-seabed storage site using three different types of pCO₂ sensors [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015, 38, 121-134.
- [9] Sutton A. J., Sabine C. L., Maenner-Jones S., et al. A high-frequency atmospheric and seawater pCO₂ data set from 14 open-ocean sites using a moored autonomous system [J]. *Earth Syst. Sci. Data*. 2014, 6, 353–366.
- [10] Ocean Surface pCO₂, Data Integration and Database Development [A]. Tsukuba, Japan, 14-17 January 2004 IOC Workshop Report No 211, UNESCO 2004, 15 pp.
- [11] SOCAT Pacific Regional Meeting [A] Tsukuba, Japan, 18-20 March 2009 IOC Workshop Report No 221, UNESCO 2009, 16 pp.

- [12]Jiang Z.P., Hydes D.J., Hartman S.E., et al. Application and assessment of a membrane-based pCO₂ sensor under field and laboratory conditions [J]. *Limnol. Oceanogr.: Methods*. 2014, 12, 264-280.
- [13]许苏清, 李伟, 王伟强等. 两种海洋二氧化碳现场监测技术比对研究[J]. *海洋技术*, 2013, 32(3): 11-14.
- [14]张川, 王聪, 宁春林等. 海水 pCO₂ 测量仪器比对研究[J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*. 2015, 45(12), 80-86.
- [15]Tamburri M.N., Johengen T.H., Atkinson M.J. et al. Alliance for Coastal Technologies: Advancing Moored pCO₂ Instruments in Coastal Waters [J]. *Marine Technology Society Journal*, 2011, 45(1): 43-51.
- [16]Fietzek P., Fiedler B., Steinhoff T., et al. In situ Quality Assessment of a Novel Underwater pCO₂ Sensor Based on Membrane Equilibration and NDIR Spectrometry [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*. 2014, 31(1), 181-196.
- [17]中华人民共和国自然资源部. 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[S]. 北京, 2022.
- [18]Edgar F., Joële V., Tiphaine C. etc, CCQM-K120 (Carbon dioxide at background and urban level). *Metrologia*, 2019, 56, 1A.
- [19]Millero F.J. Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(4):661-677.