内蒙古自治区地方计量技术规范

JJF（蒙） 090－2024

固定污染源温室气体排放连续监测系统校准规范

Calibration Specification for Continuous Monitoring Systems of Greenhouse Gas Emissions from Stationary Sources

2024－06－01 发布　　2024－09－01 实施

内蒙古自治区市场监督管理局 发布

固定污染源温室气体排放连续监测系统校准规范

JJF(蒙) 090—2024

Calibration Specification for Continuous Monitoring Systems of Greenhouse Gas Emissions from Stationary Sources

归 口 单 位：内蒙古自治区市场监督管理局

主要起草单位：鄂尔多斯市检验检测中心

参加起草单位：北京市计量检测科学研究院

内蒙古自治区计量测试研究院

本规范技术条文由鄂尔多斯市检验检测中心负责解释

本规范主要起草人：

陆　军（鄂尔多斯市检验检测中心）

杨思远（北京市计量检测科学研究院）

张显雨（内蒙古自治区计量测试研究院）

参加起草人：

高媛媛（鄂尔多斯市检验检测中心）

沈上圯（北京市计量检测科学研究院）

王海艳（鄂尔多斯市检验检测中心）

项　梅（鄂尔多斯市检验检测中心）

目　　录

引　　言 ..... （II）
1 适用范围 ..... （1）
2 引用文件 ..... （1）
3 概述 ..... （1）
4 计量特性 ..... （1）
4.1 响应时间 ..... （1）
4.2 示值误差 ..... （1）
4.3 重复性 ..... （1）
4.4 24h 零点漂移 ..... （1）
4.5 24h 量程漂移 ..... （1）
4.6 非被测组分干扰误差 ..... （2）
5 校准条件 ..... （2）
5.1 环境条件 ..... （2）
5.2 校准用计量标准器及配套设备 ..... （2）
6 校准项目和校准方法 ..... （2）
6.1 校准前准备 ..... （2）
6.2 仪器的调整 ..... （3）
6.3 响应时间 ..... （3）
6.4 示值误差 ..... （3）
6.5 重复性 ..... （4）
6.6 24h 零点漂移和量程漂移 ..... （4）
6.7 非被测组分干扰误差 ..... （4）
7 校准结果表达 ..... （5）
8 复校时间间隔 ..... （6）
附录 A 校准原始记录（参考）格式 ..... （7）
附录 B 校准证书（内页）参考格式 ..... （9）
附录 C 校准结果的不确定度评定示例 ..... （10）
附录 D 二氧化碳摩尔分数和质量浓度之间的换算关系 ..... （13）

引　言

本规范以 JJF 1071—2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1001—2011《通用计量术语及定义》、JJF 1059.1—2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制定工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

固定污染源温室气体排放连续监测系统校准规范

1 适用范围

本规范适用于固定污染源温室气体（CO_2、CH_4）排放连续监测系统的校准。

2 引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

JJF 1585-2016 固定污染源烟气排放连续监测系统校准规范

HJ 75-2017 固定污染源烟气排放连续监测技术规范

HJ 870-2017 固定污染源废气二氧化碳的测定非分散红外法

HJ 1240-2021 固定污染源废气气态污染物（SO_2、NO、NO_2、CO、CO_2）的测定便携式傅立叶变换红外光谱法

3 概述

固定污染源温室气体排放连续监测系统（以下简称系统）的监测技术主要包括非分散红外法、傅里叶变换红外光谱法等， CH_4、CO_2 等气体的浓度与其对应的特征光谱吸收强度相关，利用这一原理可以检测气体的浓度。系统一般由采样单元、预处理单元、分析单元及数据采集与处理单元等组成。通过直接抽取采样技术，采样探头和采样管路都进行高温伴热，经过气体预处理系统进行除水和除尘后，送入系统中进行分析，计算出 CO_2、CH_4 等温室气体的排放量。

4 计量特性

4.1 示值误差

±5%。

4.2 重复性

≤2%。

4.3 响应时间

≤120s。

4.4 24h 零点漂移

≤2%FS。

4.5 24h 量程漂移

≤2%FS。

4.6 非被测组分干扰误差

不包含水蒸气的非被测组分干扰误差不超出±5%；

水蒸气干扰误差不超出±5%。

5 校准条件

5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（0～40）℃。

5.1.2 相对湿度：≤90%。

5.1.3 大气压力：（80～106）kPa。

5.1.4 工作环境应无影响仪器正常工作的电磁场及干扰气体，校准现场应保持通风并采取安全措施。

5.1.5 特殊环境条件下，监测系统的设备配置应满足当地环境条件的使用要求。

5.2 校准用计量标准器及配套设备

5.2.1 气体标准物质

采用与仪器所测温室气体种类相同的以空气（或氮气）为底的有证气体标准物质，U_{rel}≤2%（k=2）。如果采用气体稀释装置，稀释后标准气体的相对扩展不确定度满足不大于 2%（k=2）。

5.2.2 零点气体

99.99%高纯氮气。

5.2.3 秒表

最大允许误差不超过±0.10 s/h。

5.2.4 流量计

流量计最大流量应不小于 1000 mL/min，准确度级别不低于 4.0 级。

5.2.5 加湿装置

湿度输出范围：（5～25）%，最大允许误差：±10%（相对误差）。

5.2.6 减压阀和气路

使用与气体标准物质钢瓶配套的减压阀和不影响气体浓度的管路材料。

6 校准项目和校准方法

6.1 校准前准备

6.1.1 检查被校系统，保证系统处于正常工作状态。

6.1.2 应提供永久性电源，采样或监测平台应易于人员到达并保证人员和设备安全，有足够的空间，便于维护和监测。

6.2 仪器的调整

按照仪器使用说明书的要求对仪器进行预热以及零点和示值调整。

校准时，按照图 1 所示进行连接。通入零点气体，待读数稳定后，检查仪器零点；再按照相同条件通入标准气体进行量程校准，待读数稳定后，调整仪器的示值与标准气体浓度值一致。

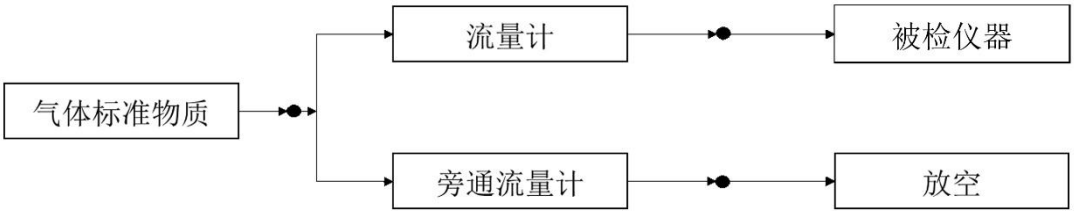

图 1 仪器校准连接示意图

6.3 响应时间

系统稳定运行后，先通入零点气体使仪器示值回到零点后，再向系统中通入浓度约为满量程 80%的气体标准物质，待示值稳定后，读取仪器示值，撤去气体标准物质，待仪器回零后，再通入上述浓度的气体标准物质，同时启动秒表开始计时。观察系统示值，至读数开始跃变起，记录管线（标气传输管线、样品传输管线）传输时间 T_1；继续观察并记录仪器示值上升至稳定示值 90%时的仪表响应时间 T_2。系统响应时间为$\frac{T_1}{2}$和 T_2 之和，按上述方法重复测量 3 次，取 3 次测量结果的算术平均值作为仪器的响应时间。

6.4 示值误差

系统稳定运行后，向系统分别通入浓度约为满量程 20%、50%和 80%的气体标准物质，记录气体标准物质通入仪器后的稳定显示值，每种浓度连续重复测量 3 次，按公式（1）分别计算各浓度点的示值误差ΔC。

$$\Delta C = \frac{\overline{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \qquad (1)$$

式中：

$\overline{C}$—每种浓度 3 次示值的算术平均值，μmol/mol；

C_s—气体标准物质浓度值，μmol/mol。

6.5 重复性

系统稳定运行后，通入浓度约为满量程 50%的气体标准物质，记录气体标准物质通入仪器后的稳定显示值C_i。重复测量 6 次，重复性以单次测量的相对标准偏差表示。按式（2）计算仪器的重复性s_r：

$$s_r = \frac{1}{\overline{C}}\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(C_i - \overline{C})^2}{n-1}} \times 100\% \qquad (2)$$

式中：

n—测量次数（n=6）；

C_i—系统第i次测量的示值，μmol/mol；

$\overline{C}$—6 次系统示值的算术平均值，μmol/mol。

6.6 24h 零点漂移和量程漂移

系统稳定运行后，通入零点气体，待示值稳定后记录为Z_0；然后将浓度约为满量程 80%的气体标准物质通入系统采样口，待示值稳定后记录示值S_0，撤去气体标准物质。系统连续运行 24 h，每隔 6 h 重复上述步骤一次，并记录仪器的显示值Z_i和S_i（i=1，2，3，4）。按式（3）计算零点漂移：

$$\Delta Z_i = \frac{Z_i - Z_0}{R} \times 100\% \qquad (3)$$

取绝对值最大的ΔZ_i，作为仪器的零点漂移。

按式（4）计算量程漂移：

$$\Delta S_i = \frac{(S_i - Z_i) - (S_0 - Z_0)}{R} \times 100\% \qquad (4)$$

取绝对值最大的ΔS_i为仪器的量程漂移。

6.7 非被测组分干扰误差

6.7.1 非被测组分（不包含水蒸气）引起的干扰误差

仪器预热稳定后，通入已知浓度的被测标准气体，记录仪器稳定后的示值c_{d0}，停止通气，让仪器回到零点。再通入上述标准气体和干扰气体的混合气体（见表 1），记录仪器稳定后的示值c_{di}，停止通气，重复上述步骤 3 次。可根据需要选择表 1 中的一种或多种干扰气体进行检测，也可根据仪器实际校准量程选择合适的干扰气体组分和浓度。

表 1 非被测组分（不包含水蒸气）干扰误差被测气体及干扰气体（推荐）

被测气体	被测气体浓度	干扰气体	干扰气体浓度

	%mol/mol		%mol/mol
CO_2	10	CH_4	0.5
被测气体	被测气体浓度 μmol/mol	干扰气体	干扰气体浓度 μmol/mol
CH_4	100	NH_3	50
		HCl	150
		CO	250

按公式（5）计算不包含水蒸气的非被测组分干扰误差Δ_{di}，取绝对值最大的Δ_{di}作为仪器的非被测组分干扰误差。

$$\Delta_{di} = \frac{c_{di} - c_s}{c_s} \times 100\% \qquad (5)$$

6.7.2 水蒸气干扰误差

校准零点后，通入浓度约为仪器满量程 50%的气体标准物质。记录仪器稳定后的示值c_{w0}，停止通气，让仪器回到零点。再通入上述标准气体和水分的混合气体，记录仪器稳定后的示值c_{wi}，停止通气。重复上述步骤 3 次，对于多量程仪器，在仪器的低量程进行试验。

按公式（6）计算水蒸气干扰误差Δ_{wi}，取绝对值最大的Δ_{wi}作为仪器的水蒸气干扰误差。

$$\Delta_{wi} = \frac{c_{wi} - c_s}{c_s} \times 100\% \qquad (6)$$

7 校准结果表达

校准结果应在校准证书或校准报告上反映，校准证书或报告至少包括以下信息：

a) 标题，如“校准证书”或“校准报告”；

b) 实验室名称和地址；

c) 进行校准的地点（如果不在实验室内进行校准）；

d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；

e) 送校单位的名称和地址；

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

的接受日期；

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，包括名称及编号；

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) 校准结果及测量不确定度的说明；

m) 对校准规范的偏离的说明；

n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识、以及签发日期；

o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；

p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

8 复校时间间隔

由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等因素所决定，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，建议不超过 1 年。如果对仪器的检测数据有怀疑或仪器更换主要部件及修理后，应对仪器重新校准。

附录 A

固定污染源温室气体排放连续监测系统校准原始记录格式（参考）

委托单号_____证书编号_____

送校单位_____校准地点_____

仪器名称_____仪器型号_____

出厂编号_____制造厂商_____

校准依据：_____

环境条件：温度_____℃　湿度_____ %RH　大气压力_____ kPa

本次校准所使用的主要计量器具

标准器名称	编号	测量范围	不确定度/准确度等级/最大允许误差	证书编号/溯源单位	有效期至

1　响应时间

气体标准物质名称	响应时间 s			
	1	2	3	平均值

2　示值误差

气体标准物质名称	气体标准物质浓度值	示值			平均值	示值误差
		1	2	3		

3　重复性

气体标准物质名称	气体标准物质浓度值	示值						重复性
		1	2	3	4	5	6	

4　24h 零点漂移和量程漂移

气体标准物质名称	气体标准物质浓度值	示值					零点漂移	量程漂移
		0 h	6 h	12 h	18 h	24 h		

5　非被测组分干扰误差

不包含水蒸气的非被测组分干扰误差

气体标准物质名称	气体标准物质浓度值	示值				干扰误差
		0	1	2	3	

水蒸气干扰误差

气体标准物质名称及浓度	湿度（%）	示值				干扰误差
		0	1	2	3	

本次示值误差校准结果的扩展不确定度为_____

校准员_____核验员_____

校准日期：____年____月____日

附录 B

固定污染源温室气体排放连续监测系统校准证书内页参考格式

<table>
<tr><td>校准项目</td><td colspan="3">校准结果</td></tr>
<tr><td>气体种类</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>响应时间</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td rowspan="4">示值误差</td><td>气体标准物质浓度值</td><td>仪器示值</td><td>示值误差</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>重复性</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>24 h 零点漂移</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>24 h 量程漂移</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>不包含水蒸气的非被测组分干扰误差</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td>水蒸气干扰误差</td><td colspan="3"></td></tr>
</table>

本次示值误差校准结果的不确定度为_____

附录 C

温室气体示值误差的不确定度评定示例（参考）

C.1 概述

C.1.1 校准方法：按照本校准规范对仪器进行校准。

C.1.2 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

C.1.3 测量标准：氮中二氧化碳气体标准物质，相对扩展不确定度为 U_{rel}=1.0%（k＝2）。

C.1.4 被校仪器：固定污染源温室气体排放连续监测系统。测量范围：(0～30)%mol/mol。

C.2 测量模型

示值误差测量模型：

$$\Delta C = \frac{\overline{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \qquad (C.1)$$

式中：

ΔC——示值误差，%；

$\overline{C}$——每种浓度 3 次示值的算术平均值，%mol/mol；

C_s——气体标准物质浓度值，%mol/mol。

C.3 不确定度来源

影响示值测量不确定度的因素有：

——二氧化碳气体标准物质的定值不确定度；

——测量重复性引入的不确定度，包括：环境条件、人员操作、流量控制、取样系统吸附和被校分析仪的变动性等各种随机因素；

——由被校系统分辨力引入的不确定度。

由被校系统测量随机因素引入的标准不确定度和分辨力引入的标准不确定度合成作为被校系统测量值引入的标准不确定度。

C.4 标准不确定度评定

C.4.1 二氧化碳气体标准物质的定值引入的标准不确定度$u(C_s)$

采用的二氧化碳气体标准物质（或稀释后），相对扩展不确定度为 1.0%，包含因子k＝2。则由气体标准物质的定值引入的标准不确定度为：

$$u(C_s) = \frac{C_s \times 1.0\%}{2} = 0.07\ \%\mathrm{mol/mol} \qquad (C.2)$$

C.4.2 被校系统测量值引入的标准不确定度$u(\overline{C})$

C.4.2.1 测量重复性引入的标准不确定度$u_1(\overline{C})$

在重复测量条件下，连续测量 6 次。具体测量结果见表 C.1。

表 C.1 重复性测量结果

气体种类	气体标准物质浓度值 %mol/mol	测量值(%mol/mol)						单次实验标准差(%mol/mol)
		1	2	3	4	5	6	
二氧化碳	14.0	14.09	14.02	14.09	13.87	13.94	14.11	0.09

按式（C.3）计算实验标准偏差s，标准不确定度$u_1(\overline{C})$按式（C.4）计算。

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10}(C_i-\overline{C})^2}{6-1}} \qquad (C.3)$$

$$u_1(\overline{C})=\frac{s}{\sqrt{n}}=\frac{s}{\sqrt{3}} \qquad (C.4)$$

注：本规范规定，每个校准点重复测量 3 次，取 3 次示值的算术平均值作为分析仪示值，故$n=3$。

实验标准偏差s与标准不确定度$u_1(\overline{C})$的计算结果见表 C.2。

表 C.2 实验标准偏差s与标准不确定度$u(\overline{C})$的计算结果

气体标准物质浓度值C_i %mol/mol	分析仪示值平均值$\overline{C}$ %mol/mol	s %mol/mol	$u_1(\overline{C})$ %mol/mol
14.0	14.02	0.09	0.05

C.4.2.2 系统分辨力引入的标准不确定度$u_2(\overline{C})$

系统的显示分辨力为 0.01%mol/mol，按均匀分布，则其引入的标准不确定度为：

$$u_2(\overline{C})=\frac{1}{2\sqrt{3}}\times 0.01=0.0029\ \%\mathrm{mol/mol}$$

C.4.2.3 被校系统测量值引入的标准不确定度$u(\overline{C})$

$$u(\overline{C})=\sqrt{0.05^2+0.0029^2}=0.05\ \%\mathrm{mol/mol}$$

C.5 合成标准不确定度

C.5.1 标准不确定度分量汇总表

各标准不确定度分量汇总表见表 C.3。

表 C.3 标准不确定度分量汇总表

不确定度来源		标准不确定度分量符号	相对标准不确定度 %mol/mol
二氧化碳气体标准物质定值引入的标准不确定度		$u(C_s)$	0.07
被校系统测量值引入的标准不确定度	测量二氧化碳引入的标准不确定度	$u(\overline{C})$	0.05
	重复性引入的标准不确定度	$u_1(\overline{C})$	0.05
	显示分辨力引入的标准不确定度	$u_2(\overline{C})$	0.0029

C.5.2 合成标准不确定度计算

根据测量模型，各输入量的不确定度彼此不相关，则合成标准不确定度为：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{{c_1}^2 u^2(\overline{C}) + {c_2}^2 u^2(C_s)} \qquad (C.5)$$

灵敏系数：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta C}{\partial \overline{C}} = 1，c_2 = \frac{\partial \Delta C}{\partial C_s} = -1$$

则：

$$u_c(\Delta C) = \sqrt{u^2(\overline{C}) + u^2(C_s)} \qquad (C.6)$$

对于量程范围（0～30）%mol/mol 的分析仪：

校准点 14.0 %mol/mol：u_c =0.09 %mol/mol。

C.6 扩展不确定度

取包含因子k =2，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式（C.7）计算：

$$U = k \times u_c(\Delta C) \qquad (C.7)$$

对于量程范围（0～30）%mol/mol 的分析仪：

U =0.18 %mol/mol，k =2

附录 D

二氧化碳摩尔分数和质量浓度之间的换算关系

D.1 二氧化碳质量浓度的计算

固定污染源二氧化碳的质量浓度（g/m^3）按下式计算：

$$C_Q = C_V \times \frac{44}{22.4} \qquad (D.1)$$

式中：

C_Q——标准状态下干排气中二氧化碳的质量浓度，g/m^3；

C_V——测得的二氧化碳摩尔分数，μmol/mol。