

固定污染源二氧化碳连续监测系统 现场校准规范编制说明

规范编制组

2023年7月

固定污染源二氧化碳连续监测系统 现场校准规范编制说明

一、 任务来源

2022年，国家市场监督管理总局办公厅下发《2022年国家计量技术规范制订、修订及宣贯计划》（市监计量发〔2022〕70号），受全国生态环境监管专用计量测试技术委员会的委托，由上海市环境监测中心、上海市计量测试研究院、中国环境监测总站、中国计量科学研究院、浙江省生态环境监测中心承担《固定污染源二氧化碳连续监测系统现场校准规范》的编制工作。

二、 规范制定的目的和意义

1、落实党中央、国务院要求，保障双碳目标实现的需要

应对气候变化是生态文明建设和环境科研的热点和重点，对碳排放量进行核算是碳排放交易及控制、碳中和碳达峰任务实现及应对气候变化的基础和关键。

《中共中央 国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》在“健全法律法规标准和统计监测体系”章节中明确指出，为实现双碳目标需1)完善标准计量体系。建立健全碳达峰、碳中和标准计量体系；2)健全电力、钢铁、建筑等行业领域能耗统计监测和计量体系，加强重点用能单位能耗在线监测系统建设；3)加强二氧化碳排放统计核算能力建设，提升信息化实测水平。2022年10月18日，为贯彻落实《中共中央 国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》和《2030年前碳达峰行动方案》有关部署，市场监管总局等九部门联合发布《建立健全碳达峰碳中和标准计量体系实施方案》，其中，“（五）完善计量技术体系”提出“开展碳排放和碳监测计量技术研究，完善碳排放测量方法，提升碳排放测量和碳监测能力水平。以及“开展碳计量方法学、碳排放因子、碳排放量在线监测……等关键计量技术研究，加强碳计量监测设备和校准设备的研制与应用”。“（六）加强计量管理体系建设”提出“加快制定碳计量器具配备和管理、在线监测设备校准、碳排放与碳监测关键参数测量方法、企业碳排放直接测量方法、城市碳排放时空反演方法、碳汇计量

等计量技术规范”。2023年4月22日，国家标准委、国家发展改革委、工业和信息化部等11个部门发布《碳达峰碳中和标准体系建设指南》，其中，“碳监测核算核查标准规范”提出“重点制修订二氧化碳、甲烷等温室气体监测方法、监测设备、在线监测系统和碳管控平台建设等标准”。

2、提升碳排放监测数据准确性及规范行业发展的需要

核算方法一是基于计算，有排放因子法和物料守恒法，二是基于直接测量，即通过安装CO₂排放连续监测系统，直接测量碳排放。目前我国碳交易市场中核算以因子法为主，国际上两种方法均可。国内部分企业已安装CO₂监测系统，相关研究表明两种方法结果有偏差。为进一步指导系统使用，提升数据质量，验证碳排放数据，规范和引领行业发展，亟需制定校准规范。

为落实减污降碳总要求，支撑应对气候变化工作成效评估，生态环境部在国内组织开展碳监测评估试点，确定火电、钢铁、废弃物处理等重点行业开展碳源排放监测，在方案中均要求企业安装CO₂连续监测设备，监测作为排放量核算的重要支撑、校核和辅助手段，制定本校准规范，可为相关试点工作的开展提供准确性保障。

当前国家计量技术规范已有2000余项，其中与CO₂、在线监测相关的有《固定污染源烟气排放连续监测系统校准规范》（JJF 1585-2016）、《一氧化碳、二氧化碳红外线气体分析器型式评价大纲》（JJF 1523-2015）《一氧化碳、二氧化碳红外线气体分析器》（JJG 635-2011）等，JJF1585中的指标主要针对颗粒物、SO₂、NO_x等传统污染物，不适用于CO₂，因此亟需结合碳监测试点评估工作，制定适用CO₂排放连续监测系统校准规范。

三、 编制原则和依据

1、规范结构

本规范是针对固定污染源二氧化碳连续监测系统（以下简称“系统”）制定的现场计量校准规范。本规范的编写以JJF1071-2010《国家计量校准规范编写原则》、JJF1001-2011《通用计量术语及定义》和JJF1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》为基础和依据。

本规范的组成为范围、引用文件、概述、计量特性、校准条件、校准项目及校准方法、校准结果表达、复校时间间隔等。

2、计量特性的确定原则

本规范为针对系统的现场校准规范，考虑到连续监测系统的特点，校准过程在系统使用现场完成。根据被校系统的状态，分为“工况”及“非工况”两种情形。非工况状态下校准指使用标准气体对系统进行现场校准，校准项目包括响应时间、稳定性（包括零点漂移和量程漂移）、示值误差和重复性；工况状态下校准指在系统正常运行状态下，使用参考仪器和规定的方法对系统进行现场校准，校准项目包括二氧化碳示值误差和重复性、流速示值误差、温度示值误差及含湿量示值误差。

主要计量特性项目及技术指标的确定主要参考了国内外现有固定源连续监测系统、二氧化碳连续监测系统、含湿量及流速测量仪的技术规范、技术要求及校准规范等，并结合现场试验数据，综合考虑现有体系一致性、国际体系等效性及可操作性。

3、计量器具的选择

非工况状态下，主要依据标准气体完成现场校准。校准用标物和设备有氮中二氧化碳气体标准物质（标物编号为 GBW08118 或 GBW08115 等）、高纯氮气、电子秒表等。

工况状态下，依据参考仪器和规定的方法完成现场校准。校准用设备有参考仪器（烟气分析仪）、皮托管、微压差计、测温仪、含湿量测量仪及大气压力表。

4、国内外相关标准研究

对于 CO₂ 气体的测定，目前国内外已公布的方法有化学法、色谱法、电化学法和光谱法等类型，包括化学吸收法（奥氏气体分析仪）、容量滴定法、气敏电极法、非分散红外吸收法（NDIR）、傅里叶变换红外光谱法（FTIR）、光腔衰荡光谱法（CRDS）、离轴积分腔输出光谱法（OA-ICOS）、可调谐半导体激光吸收光谱法（TDLAS）等。

国内用于固定污染源烟气监测的方法有《固定污染源废气 二氧化碳的测定 非分散红外吸收法》（HJ 870-2017）以及《固定污染源废气 气态污染物（SO₂、NO、NO₂、CO、CO₂）的测定 便携式傅里叶变换红外光谱法》（HJ 1240-2021）等，分别适用于浓度在 0.03×10^{-2} (mol/mol) (0.6g/m^3) 以上和 1g/m^3 以上的现场监测。在连续监测系统方面，我国现行的固定污染源在线监测技术相关标准，尚

未对二氧化碳在线监测仪器提出系统的技术要求，HJ 76-2017 针对对象不包括 CO₂。2021 年，国家市场监督管理总局及国家标准化委员会以 ISO:12039-2019 为基础，修订了《气体分析 一氧化碳含量、二氧化碳含量及氧气含量在线自动测量系统性能特征的确定》(GB/T 40789-2021)，沿用了 ISO:12039-2019 中规定的性能特征和判断标准、质量保证及质量控制程序等，此外，还有适用于火电厂的《火电厂烟气二氧化碳排放连续监测技术规范》(DL/T2376-2021)、环保产业协会团体标准《固定污染源烟气二氧化碳排放连续监测系统技术要求》以及《一氧化碳、二氧化碳红外线气体分析仪检定规程》(JJG 635-2011)。

国际标准化委员会、欧盟、美国和日本有关固定污染源二氧化碳在线监测仪器的相关技术标准和规范均包含在固定污染源烟气排放连续自动监测系统技术要求和质控要求标准中。国际标准化委员会主要有 Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen in flue gas — Performance characteristics of automated measuring systems (ISO 12039-2019)；欧盟标准主要有 Air quality - Certification of automated measuring systems — Part 3: Performance criteria and test procedures for automated measuring systems for monitoring emissions from stationary sources (EN 15267-3:2008) 以及 Stationary source emissions - Quality assurance of automated measuring systems (EN 14181:2014)；美国标准主要有 Performance Specification 3- Specifications and Test Procedures for O₂ and CO₂ Continuous Emission Monitoring Systems in Stationary Sources (40 CFR part 60-Appendix B) 以及 PART 75- CONTINUOUS EMISSION MONITORING；日本标准主要有 Continuous analyzer for carbon dioxide in flue gas (JIS B 7986:2006)。欧盟对二氧化碳在线监测仪器的检测分别在实验室和现场进行，只有实验室检测通过后，才允许进行现场检测。美国的检测均在实际现场进行。国际标准化委员会以及日本关于固定污染源二氧化碳在线监测仪器标准对性能指标的要求并未明确区分实验室以及现场检测阶段。

5、二氧化碳连续监测系统情况

固定污染源二氧化碳连续监测系统(以下简称系统)由二氧化碳监测子系统、烟气排放参数测量子系统、数据采集、传输与处理子系统等组成。通过采样和非

采样方式，测定烟气中二氧化碳浓度、废气参数（温度、压力、流速或流量、含湿量），计算烟气中二氧化碳排放速率和排放量，显示打印和记录各种参数、形成图表并通过数据图文等方式传输。其中，二氧化碳监测子系统的原理一般有非分散红外吸收法、傅里叶变换红外光谱法等。

四、 工作过程

2022年，国家市场监督管理总局办公厅下发《2022年国家计量技术规范制订、修订及宣贯计划》（市监计量发（2022）70号），根据文件要求，成立编制组，开展规范编制工作。

根据全国生态环境监管专用计量测试技术委员会秘书处开题论证会通知，编制组于2022年9月27日召开了项目开题论证会，课题组开题汇报后经专家组质询讨论，认为开题技术资料完整，计量特性、校准条件、校准项目和方法制订科学合理，具备可操作性，同意开题，并提出如下建议：进一步开展工况法CO₂浓度不确定度评定，完善技术路线；完善主要计量特性影响因素试验，体现现场校准规范特点。根据委员会秘书处项目调度会通知，编制组在现场试验基础上，于2023年5月5日向专家组提交了规范初稿，专家组认为规范具有较强的针对性和实用价值，计量特性、校准方法科学合理，可操作性强，并建议含湿量及流速测试标准器与现有规范衔接一致；对《规范》中文字、格式、公式进行修改完善；完善不确定度评定。根据专家意见，编制组对规范进行了修改，形成征求意见稿。

五、 规范制定的主要内容和说明

1、规范编制技术路线

为完成规范技术指标的确定，编制组确定技术路线见下图。按照技术路线，编制组在调研的基础上确定校准项目和校准防范，开展了系统的性能验证试验，包括干扰试验、空气与氮气中CO₂标准物质影响实验以及火电、焚烧和钢铁行业的现场验证试验，基于试验结果确定了计量特性。

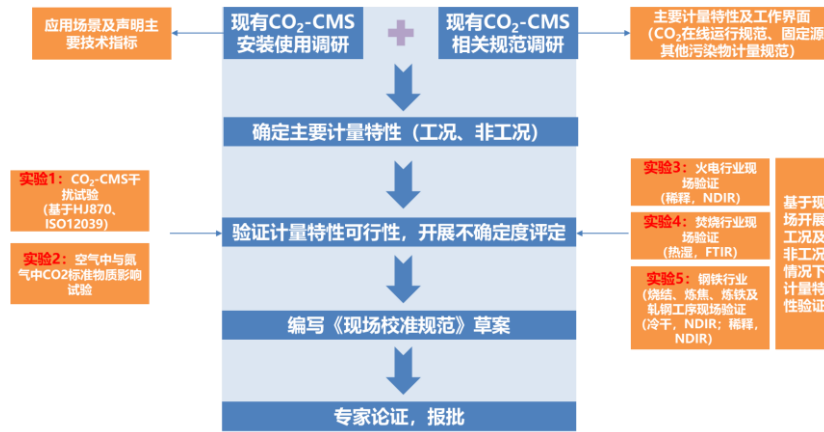


图 1 技术路线

2、试验开展情况

根据技术路线，编制组开展了典型行业固定源现场验证试验，基于现场开展了工况及非工况情形下计量特性验证、系统干扰试验及空气与氮气中 CO₂ 标准物质影响实验。

工况及非工况情形下计量特性验证结果在本章节第 3 及第 4 部分描述，本部分主要介绍典型源 CO₂ 排放情况。固定源 CO₂ 排放情况与传统污染物有所不同：

(1) 排放浓度相对较高，一般以“ 10^{-2} (mol/mol)”（体积浓度）或 g/m^3 （质量浓度）表述；(2) 产生一般仅与燃烧相关，与污染物控制设施无关，故在燃烧工况稳定的情况下排放浓度亦较为稳定；(3) 国内外测试方法及技术较为成熟；(4) 排放浓度与排放量之间，更为关注排放量。编制组组织了对电厂锅炉、工业锅炉、石灰窑、钢铁（电炉、热风炉、加热炉、烧结炉等）、焦化炉、垃圾焚烧等典型固定源的现场测试，排放情况见图 2。根据行业及工况不同，CO₂ 体积浓度在 $(0\sim30)\times 10^{-2}$ (mol/mol) 之间。

编制组进行了系统（FTIR 及 NDIR 两种原理）干扰试验，使用配气仪配置加湿（5%、10%及 15%）标准气体，以及含有 SO₂（27.9mg/m³）、NO（40 mg/m³）及 CO（500mg/m³）的标准气体，结果表明，在 5%、10%及 15%含湿量情况下，相对误差最大值分别为-1.1%、-1.6%以及-3.4%；在含有 SO₂、NO 及 CO 干扰气体情况下，相对误差最大值为-3.2%。编制组进行了空气基底 CO₂ 标气试验，向系统中通入空气基底 CO₂ 标气（体积浓度为 16×10^{-2} (mol/mol)），相对误差在-0.1%~-0.8%之间。基于上述结果，编制组认为烟气中干扰气体对 CO₂ 测试基本无

明显影响，水分对 CO₂ 测试具有一定的影响，因此考虑在预设标气传输管线和样气传输管线满足全程伴热的条件下，使用标气加湿装置将零点校准气和标准气体加湿后进行校准。

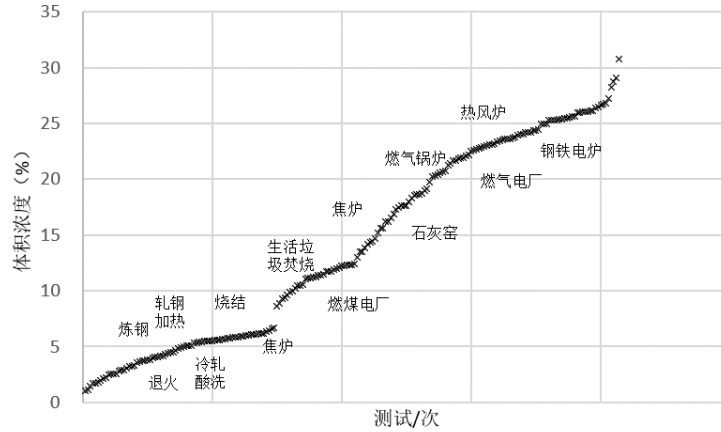


图 2 基于实测的 CO₂ 体积浓度分布

3、非工况下主要计量特性的确定及验证

非工况状态下校准指使用标准气体对系统进行现场校准，校准项目包括响应时间、稳定性（包括零点漂移和量程漂移）、示值误差和重复性。

编制组对安装在焚烧、火电、焦炉、热风炉、烧结及加热炉的 7 组系统进行非工况下示值误差、响应时间、重复性及稳定性测试，结果见图 3-1~3-4。根据测试结果，结合已有规范，确定计量特性。

示值误差为±5%以内（通入 20%、50%和 80%满量程标气），该要求与 CO₂ 分析仪及协会团标、DL/T2376、以及 Part75 一致，现场测试结果在-4.13%~0.26%之间，认为该指标要求设置合理。

响应时间为不超过 200s（通入 80%满量程标气），该要求与协会团标、DL/T2376 及 ISO、欧盟规范一致，现场测试结果在 63~138s 之间，认为该指标要求设置合理。

重复性为不超过 2%（通入 50%满量程标气），该要求为与 ISO、EN 及协会团标一致，现场测试结果在 0.15%~1.39%之间，认为该指标要求设置合理。

稳定性为±2%FS 以内（包括零点及量程漂移，通入 80%满量程标气，每隔 2h 做一次，重复 4 次），该要求与 ISO 一致，严于协会团标及 DL/T2376(±2.5%FS)，但协会团标与 DL/T2376 为 24h 零点及量程漂移，现场测试结果零点漂移在

0~0.05%FS 之间, 量程漂移在-0.8%FS~0.9%FS 之间, 认为该指标要求设置合理。

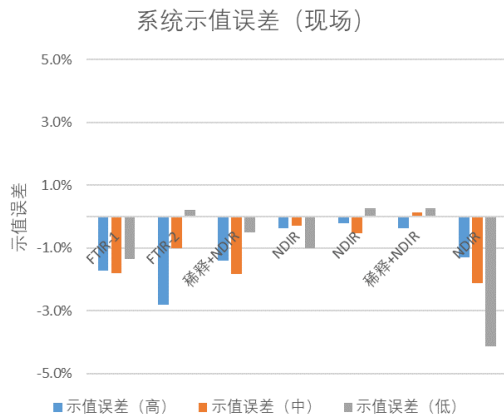


图 3-1 系统示值误差测试结果

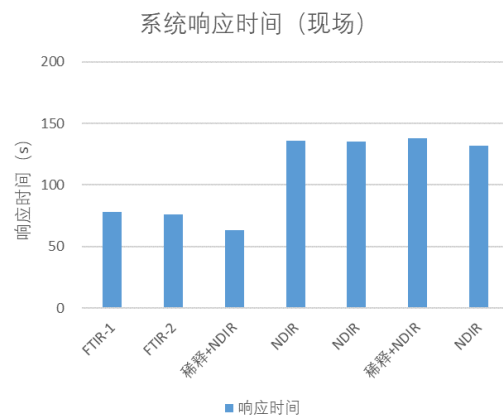


图 3-2 系统响应时间测试结果

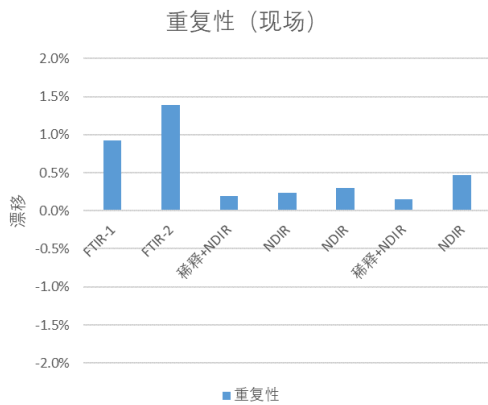


图 3-3 系统重复性测试结果

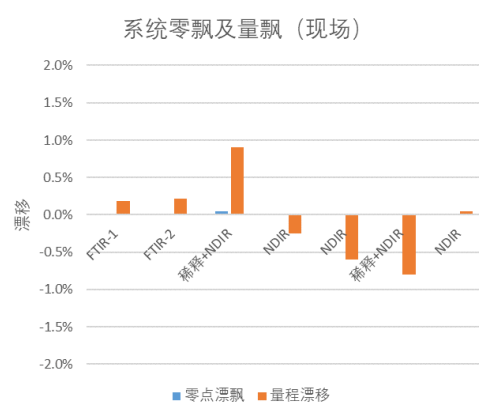


图 3-4 系统零飘及量飘测试结果

4、工况下主要计量特性的确定及验证

工况状态下校准指在系统正常运行状态下, 使用参考仪器和规定的方法对系统进行现场校准, 考虑 CO₂ 排放量是系统的关注点, 因此校准项目包括二氧化碳示值误差和重复性、流速示值误差、温度示值误差及含湿量示值误差。

编制组使用参考仪器和规定的方法, 对安装在不同行业的系统进行了测试。根据测试结果, 结合已有规范, 确定计量特性。

对于 CO₂ 的示值误差, 考虑到 CO₂ 排放浓度分布较广 (0~30)×10⁻²(mol/mol), 借鉴 HJ76、JJF1585 及协会团标, 拟分浓度区间确定计量特性。对基于实测的 CO₂ 浓度分布进行统计, 见图 4。综合考虑 Part75、DL/T 2368 及协会团标的示值误差要求, 工况下扩展不确定度评价结果以及 CO₂ 的排放特征, 依据参考仪器在规范方法测得的 CO₂ 体积浓度, 拟分 “≤10×10⁻² (mol/mol)” (约占测试总数的近

40%，主要为低温炉窑及工艺过程排放）以及“ $>10\times 10^{-2}$ (mol/mol)”（约占测试总数的 60%，主要为锅炉及高温炉窑排放）两种情形。

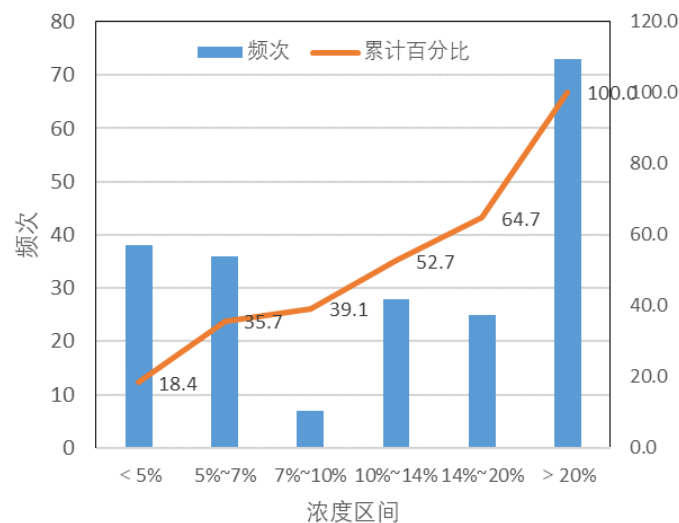


图 4 基于实测的固定污染源 CO₂ 浓度区间

在“ $\leq 10\times 10^{-2}$ (mol/mol)”时，拟以绝对误差评价 $\pm 1\times 10^{-2}$ (mol/mol)，实际测试结果表明，约 90%在 $\pm 0.5\times 10^{-2}$ (mol/mol) 以内，约 97%在 $\pm 1\times 10^{-2}$ (mol/mol) 以内。在 7×10^{-2} (mol/mol) 以内时，该要求与 Part75 及协会团标一致；在 $(7\sim 10)\times 10^{-2}$ (mol/mol) 之间，该要求与 Part75 一致，略严于协会团标，协会团标为相对误差 $\leq 15\%$ ，相当于绝对误差 $(1.05\sim 1.5)\times 10^{-2}$ (mol/mol)。

在“ $> 10\times 10^{-2}$ (mol/mol)”时，以相对误差评价 ($\pm 10\%$)，实际测试结果表明，约 80%在 $\pm 5\%$ 以内，约 98%在 $\pm 10\%$ 以内。在 $(10\sim 14)\times 10^{-2}$ (mol/mol) 之间，该要求相当于 part75 (相对准确度 10%)，严于协会团标 (相对误差 15%)；在 $(14\sim 20)\times 10^{-2}$ (mol/mol) 之间，相当于 part75 (相对准确度 10%)，略严于协会团标 (协会团标为绝对误差小于等于 2×10^{-2} (mol/mol)，相当于相对误差 10%~14%)；在 20%以上时，相当于 part75 (相对准确度 10%) 及协会团标 (相对误差 10%)。

对于 CO₂ 的重复性，在“ $\leq 10\times 10^{-2}$ (mol/mol)”时，使用绝对误差计算重复

性，拟规定 $\leq 0.5 \times 10^{-2}$ (mol/mol) (体积浓度)，实际测试结果表明 (图 5-1)，均可满足要求。在“ $> 10 \times 10^{-2}$ (mol/mol)”时，使用相对误差计算重复性，拟规定 $\leq 5\%$ ，测试结果表明，约 90%可满足要求，与 JJF1585 一致。

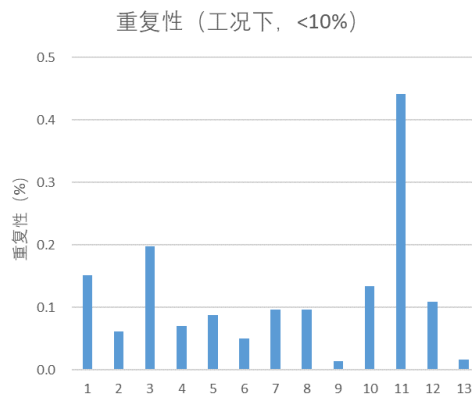


图 5-1 工况下 CO₂ 重复性, $< 10 \times 10^{-2}$ (mol/mol)

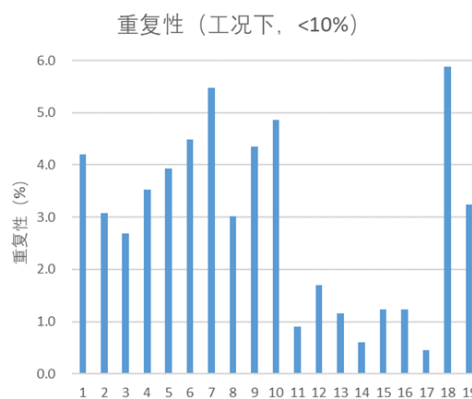


图 5-2 工况下 CO₂ 重复性, $> 10 \times 10^{-2}$ (mol/mol)

温度示值误差参照 JJF1585，拟定为“ $\pm 3^\circ\text{C}$ ”。

流速示值误差方面，基于实际测试结果和相关规范确定，并适当收严。 $\leq 10\text{m/s}$ 时，相对误差 $< 10\%$ （约 94%在 10%内），协会团标为 12%、DL/T 2368 新建源为 6%； $> 10\text{m/s}$ 时，相对误差 $< 8\%$ （约 92%在 8%内），协会团标为 10%、DL/T 2368 新建源为 6%。此外，编制组了解到，烟气连续监测系统流量仪校准规范在编制过程中，如该规范发布，本规范考虑引用其性能指标。

含湿量示值误差方面，编制组了解到烟气含湿量测量仪校准规范在报批过程中，本规范引用了其性能指标，并基于本规范编制过程中开展的实际测试结果做了验证。含湿量 $\geq 1\%$ 且 $\leq 5\%$ 时，绝对误差 $\leq \pm 0.75\%$ （协会团标及 DL/T 2368 为 1.5%），此时，约 84%的测试样本数能满足要求；含湿量含湿量 $> 5\%$ 且 $\leq 40\%$ 时，

相对误差 $\leq\pm 15\%$ （协会团标及 DL/T 2368 为 25%），此时，约 88%的测试样本数能满足要求。

六、 不确定度评价

详见标准不确定度评价。

七、 总结

在规范的制定过程中，编制组充分调研相关规范，在专家组指导制定技术路线，开展实验，在大量实验数据的基础上，以科学合理、操作性强、广泛适用、国际等效为主要考虑，完成了规范征求意见稿的编制工作。