

附件

ICS 号

中国标准文献分类号

团 体 标 准

T/XXX 202X—XXXX

环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测 系统运行和质控技术规范

Technical specifications for ambient air carbon dioxide
(CO₂) continuous automatic monitoring system operation
and quality control

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202x-xx-xx 实施

上海市环境保护产业协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 系统构成与技术要求	2
5 日常运行维护要求	6
6 质量保证与质量控制	8
7 数据有效性判断	10
附录 A（规范性）工作气校准方法	11
附录 B（规范性）目标气检查方法	12
附录 C（规范性）性能审核方法	13

前 言

根据《上海市环境保护产业协会团体标准管理办法》的要求,本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分:标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件参考环境空气温室气体及其示踪物(CO₂、CH₄、N₂O 和 CO)光腔衰荡光谱法连续自动监测系统运行和质控技术指南(第一版),环境空气温室气体及其示踪物(CO₂、CH₄、N₂O 和 CO)连续自动监测采样系统技术要求(第一版)。

本文件的主要技术内容是:术语和定义、系统构成与技术要求、日常运行维护要求、质量保证和质量控制、数据有效性判断。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由上海市环境保护产业协会归口管理,由标准编制组负责具体技术内容的解释。执行过程中如有意见或建议,请寄送上海市环境监测中心(地址:上海市徐汇区三江路55号,邮政编码:200235)

本文件主编单位:上海市环境监测中心、复旦大学、上海师范大学

本文件参编单位:ABB(中国)有限公司、北京迈特高技术有限公司、北京普瑞亿科科技有限公司、江苏海兰达尔环境科技有限公司、朗思传感科技(深圳)有限公司、上海北分科技股份有限公司、上海博优环境科技发展有限公司、上海电力大学、上海建科环境技术有限公司、上海交通大学、上海摩特威尔自控设备工程股份有限公司、上海威正测试技术有限公司、香港中文大学、漾青环保科技(上海)有限公司、浙江灵析精仪科技发展有限公司、中国科学院上海高等研究院

本文件承诺执行单位:上海市环境监测中心、复旦大学、上海师范大学、ABB(中国)有限公司、北京迈特高技术有限公司、北京普瑞亿科科技有限公司、江苏海兰达尔环境科技有限公司、朗思传感科技(深圳)有限公司、上海北分科技股份有限公司、上海博优环境科技发展有限公司、上海电力大学、上海建科环境技术有限公司、上海交通大学、上海摩特威尔自控设备工程股份有限公司、上海威正测试技术有限公司、香港中文大学、漾青环保科技(上海)有限公司、浙江灵析精仪科技发展有限公司、中国科学院上海高等研究院

本文件主要起草人员:刘启贞、姚波、王佩瑶、杨勇、崔虎雄、白晓丹、陈家惠、程金平、段锬、贺艳云、黄凯、黄思源、李江、李明蔚、李娜、李鹏、李巍岳、刘佳璐、吕大扬、么欣、齐宇、钱浩、任伟、史恒霖、史夏虹、万莉莉、万文杰、王东方、王玉川、王震、魏崇、吴江、奚森斌、谢炜、徐薇、许可、杨振宇、章鑫、周海波

环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统运行和质控技术规范

1 范围

本文件规定了环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统的构成与技术要求、日常运行维护要求、质量保证与质量控制、数据有效性判断等技术要求。

本文件适用于采用光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法、傅里叶变换红外光谱法、中红外激光直接吸收光谱法、光学反馈腔增强激光吸收光谱法连续自动监测系统对环境空气二氧化碳(CO₂)进行监测时的运行管理与质量控制, 其他方法不在本文件规范范围内。

2 规范性引用文件

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。

GB/T 34286-2017 温室气体 二氧化碳测量 离轴积分腔输出光谱法

GB/T 34415-2017 大气二氧化碳(CO₂)光腔衰荡光谱观测系统

HJ 818-2018 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统运行和质控技术规范

大气成分观测业务技术手册(第一分册: 温室气体及相关微量成分)

QX/T 118-2010 地面气象观测资料质量控制

QX/T 39-2005 气象数据集核心元数据

QX/T 510—2019 大气成分观测数据质量控制方法 反应性气体

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 工作气 working gas

实验室标气直接衍生的、供某套特定观测系统日常使用的标气, 用于样品中目标物种的定量。根据仪器消耗标气的量和使用频率而有所不同。使用前后用上一级标气各标定一次。

3.2 目标气 target gas

工作标气的一种, 将浓度(接近目标物质的大气浓度)已知的标气作为待测气体, 每隔一定周期重复测定, 用以监视分析系统的运行情况。

3.3 光腔衰荡光谱法 cavity ring-down spectroscopy

基于单波长激光光束进入光腔在腔镜之间来回反射振荡, 切断光源后其能量随时间而衰减、衰减的速度与光腔自身的损耗(包括透射、散射)和腔内被测组分(介质)吸收相关的原理, 特定光腔自身的损耗为常量, 光能量的衰减与被测组分的含量成比例, 以此定量被测组分含量的方法。

3.4 离轴积分腔输出光谱法 off-axis integrated cavity output spectroscopy

根据目标物质的特征吸收光谱,使特定波长的激光偏离光轴入射充有样气的高精密谐振光腔,在高效反射镜的作用下不断反射,通过测量和比较入射光和透射光的强度,从而得到样气中目标物质的浓度。

3.5 傅里叶变换红外光谱法 Fourier transform infrared spectroscopy

基于样气对红外辐射的吸收特性,测量样气发生红外吸收后产生的干涉图和对干涉图进行傅里叶变化的方法来测定红外光谱定量被测组分。

3.6 中红外激光直接吸收光谱法 mid-infrared laser absorption spectroscopy

根据目标物质在中红外波段的特征吸收光谱,将特定波长的激光引导进入气体吸收池,激光在气体吸收池内来回反射并被气体吸收,激光强度的降低与目标物质浓度成正比,通过测量和比较入射光和透射光的强度,从而得到样气中目标物质的浓度。

3.7 光学反馈腔增强红外吸收光谱法 cavity-feedback cavity-enhanced enhance absorption spectroscopy

通过扫描激光频率,使之与谐振腔某一腔模频率产生共振,并通过光反馈技术实现激光频率和光学谐振腔纵模的锁定,测量通过谐振腔的透射光信号来获得被测物质的吸收光谱,实现对目标物质的测量。

4 系统构成与技术要求

4.1 系统构成

4.1.1 系统单元构成

环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统一般由样品采集及处理单元、样气/标气选择单元、主机单元、标气单元、数据采集处理单元以及其它辅助单元等组成,如图 1 所示。

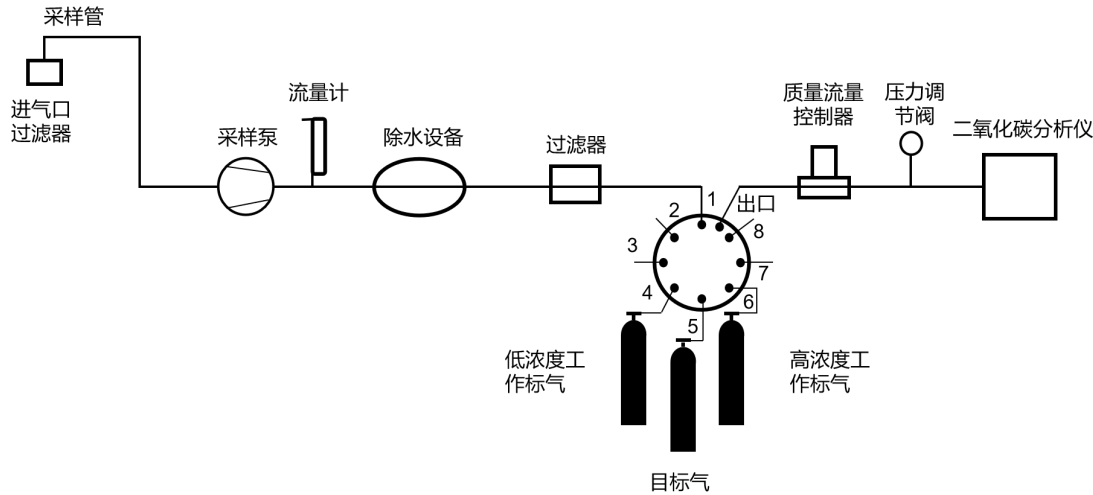


图 1 系统构成示意图

4.1.2 样品采集和处理单元

样品采集和处理单元主要由采样塔、采样管路、采样泵、过滤器、压力/流量控制模块、温度平衡设备、除湿设备等组成，用于环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动采样，并进行温度平衡、压力控制和除水干燥。如内置相关设备，可不再另外配置。

4.1.3 样气/标气选择单元

样气/标气选择单元主要由质量流量控制器、气流控制开关、样气/标气选择模块（电磁阀、多口选择阀等）等组成，用于设定和选择标气或者样气进入主机分析的程序。

4.1.4 主机单元

主机单元对环境空气二氧化碳进行准确定性和定量，具体设置根据不同的原理见下：

光腔衰荡光谱仪主机单元主要包括：光腔、激光发生器、信号接收处理模块、系统温度压力控制模块等。

离轴积分腔输出光谱仪主机单元主要包括：系统温度压力控制模块光源、高精密光学谐振腔、光电探测器、数据分析处理单元等。

傅里叶变换红外光谱仪主机单元主要包括：红外光源、干涉仪、样品池、检测器、计算机。

中红外激光光谱仪主机单元主要包括：中红外激光、样品吸收池、信号接收器、AD 数据转换模块、流量控制管理单元、温度控制模块、压力控制模块和数据分析处理单元。

光学反馈腔增强红外吸收光谱仪主机单元主要包括：进气单元、光学测量单元、控制与信号处理单元、供电单元、通讯单元等组成。

4.1.5 标气单元

标气单元包括工作气、目标气、减压阀以及相关管路等。主要用于提供已知浓度的标气，工作气作为参比因子定量样气浓度进行，目标气检验系统的准确度，

4.1.6 数据采集处理单元

数据采集处理单元用于采集、处理和存储 CO₂ 监测数据，并能按指令传输监测数据、质控数据、仪器运行参数及工作状态信息。

4.1.7 其他辅助单元

4.1.7.1 压力和流量控制设备

用于辅助进气流量、压力和温度的控制等的设备，如流量计、气压表、压力计、真空表、温度计等，应按计量检定规程的要求进行周期性检定。

4.1.7.2 除水装置

用于去除样气中的水汽或降低样气的水汽含量，如冷阱、半透膜、干燥剂等，水汽去除效果应满足监测设备对水汽含量的要求。

4.2 技术要求

4.2.1 样品采集和处理单元

- a) 样气从室外进样口至分析仪的驻留时间不超过 5 min。
- b) 进气过滤器能去除粒径大于 $5\ \mu\text{m}$ 颗粒物, 推荐使用不锈钢或聚四氟乙烯过滤膜。
- c) 样气在进入样气/标气选择单元之前应经过温度平衡、压力控制。
- d) 样气/标气温度应基本相同, 压力接近于 1 个标准大气压(或为环境压力)。
- e) 除湿装置对待测组分无明显吸附或化学反应建议采用不锈钢或者硬质玻璃材质, 除水效率大于 99%, 推荐样气经过低于 $-50\ ^\circ\text{C}$ 环境脱水除水。虽然部分分析仪出厂时对水汽影响予以精确校正, 仍推荐对样气进行除湿干燥。
- f) 采样管线应对 CO_2 , 无污染或吸附, 因长期置于室外, 故要求耐老化, 推荐使用黑胶铝管或不锈钢管线, 外径 $\geq 10\text{mm}$ 。
- g) 采样泵应为无油隔膜泵, 内部材质为聚四氟乙烯, 流量不低于 $5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采样泵后端采样管线应使用黑胶铝管或不锈钢材质管线。

4.2.2 样气/标气选择单元

- a) 采样管线对 CO_2 无污染、吸附或破坏作用。
- b) 在不同管路之间切换时密封性要好, 不漏气, 无交叉污染, 并可编程控制。
- c) 质量流量控制器在流量为 $0\sim 300\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 压力为 $0\sim 0.2\ \text{MPa}$ 时, 流量分辨率优于全量程的 0.1%。

4.2.3 主机单元

对环境空气中浓度范围 $350 \times 10^{-6}\ \text{mol/mol} \sim 520 \times 10^{-6}\ \text{mol/mol}$ 的 CO_2 重复进样的测量结果优于 $0.2 \times 10^{-6}\ \text{mol/mol}$ 。向监测系统通入某一浓度的标气, 每次等待仪器读数稳定后记录仪器示值, 建议每次通气 15 分钟, 取后 5 分钟原始监测数据参与计算。要求仪器示值的标准偏差作为测量结果应优于 $0.2 \times 10^{-6}\ \text{mol/mol}$ 。

4.2.4 标气组

- a) 具备手动和/或自动校准的功能, 工作气校准可采用单点校准和多点校准法。
- b) 标准气体应储存于气瓶中, 标气的 CO_2 浓度在气瓶中保持恒定, 气瓶材质一般采用内抛光铝合金或不锈钢等。
- c) 标准气体应溯源至我国温室气体测量基准标尺或权威国际组织基准标尺, 并在有效期内使用。
- d) 本底(背景)地区被测气体浓度变化范围较小时, 可使用 1 瓶工作气、1 瓶目标气。工作气、目标气浓度建议在全年小时浓度的 50 百分位附近。
- e) 工作气与目标气不应同时更换。建议有条件时增配 1 组备用标气。
- f) 标气瓶使用两级减压调节阀控制, 以保证输出标气的压力恒定。减压阀应对待测组分无明显吸附或化学反应。
- g) 标气瓶应放置在站房内温度和湿度稳定处, 或保存在气瓶柜中, 并避免空调直吹。

- h) 标气瓶压力值低于最小使用压力时，应及时更换新的标气。
- i) 标气使用超出证书有效期时，应重新定值。
- j) 光腔衰荡光谱法和傅里叶变换红外光谱法可采用单点或两点校正；中红外激光直接吸收光谱法和光学反馈腔增强激光吸收光谱法采用两点校正；离轴积分腔输出光谱法采用多点校正。

表 1 建议校正方法及最少使用的标气数量

分析方法	校正方法	低浓度标气数量 (350×10^{-6} mol/mol- 400×10^{-6} mol/mol)	中浓度标气数量 (400×10^{-6} mol/mol- 500×10^{-6} mol/mol)	高浓度标气数量 (500×10^{-6} mol/mol- 650×10^{-6} mol/mol)
光腔衰荡光谱法	单点或两点校正	0	1	0
傅里叶变换红外光谱法	单点或两点校正	0	1	0
离轴积分腔输出光谱法	多点校正	1	1	1
中红外激光直接吸收光谱法	两点校正	1	0	1
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	两点校正	1	0	1

4.2.5 数据采集处理单元

4.2.5.1 具有中文界面数据采集和传输软件。

4.2.5.2 具有设备运行状态参数、质控数据、监测数据等的实时采集、传输、存储、转换、计算功能，能够依据仪器内部校正信息或外标法换算样气中 CO_2 浓度，且可设置条件查询和显示历史数据。

4.2.5.3 宜具有气瓶压力、样气流量、阀位信息、除湿装置运行信息等采集、存贮及异常报警功能。

4.2.5.4 具有历史数据查询、导出功能。停电后，能自动保存数据。

4.2.5.5 系统应具备数据补传功能。

4.2.6 压力和流量控制设备

各原理分析仪进气流量和压力应保证分析仪正常运行，对于未内置压力/流量控制模块的分析仪，建议运行时前端设置排空，具体要求见下表。

表 2 流量与压力要求

分析方法	流量要求	压力要求
光腔衰荡光谱法	<400mL/min	399.97-1333.22hPa
傅里叶变换红外光谱法	500~1500	<1000hPa
离轴积分腔输出光谱法	>400ml/min	>1013.25hPa
中红外激光直接吸收光谱法	50~500ml/min	<344.74hPa
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	>300ml/min	仪器安全工作范围

4.2.7 除水装置

针对不同分析方法的除水要求具体除水要求见下表。

表 3 除水要求与水汽指标

分析方法	除水要求	水汽指标
光腔衰荡光谱法	除去液态水	无
傅里叶变换红外光谱法	除去气态水	无
离轴积分腔输出光谱法	除去气态水	80%RH以下
中红外激光直接吸收光谱法	除去气态水	30%RH以下
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	除去气态水	10%RH以下

5 日常运行维护要求

5.1 基本要求

环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统应连续不间断运行，具有故障指示功能。

监测仪器主要技术参数应与仪器说明书要求和系统安装验收时的设置值保持一致。如确需对主要技术参数进行调整,应开展参数调整试验和仪器性能测试,记录测试结果并编制参数调整测试报告。

5.2 日常维护

5.2.1 站房日常维护

应对站房及辅助设备定期巡检,每周至少巡检1次,巡检工作主要包括:

- a) 检查站房内温度是否保持在 $25^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$, 建议 24小时变化幅度不超过 $\pm 2^{\circ}\text{C}$, 相对湿度保持在 80%以下。在冬、夏季节应注意站房内外温差, 及时调整站房温度或对采样管采取适当的温控措施防止因温差造成采样装置出现冷凝水的现象。
- b) 检查采样管进气、排气是否正常。检查抽气泵工作是否正常。若配有阀箱, 应检查阀箱是否正常工作多口阀切换是否正常。
- c) 检查站房排风排气装置工作是否正常。
- d) 检查标气瓶是否漏气, 检查标气消耗情况, 压力值接近 500 psi 时需更换标气瓶。检查标气瓶二级分压是否在正常范围内, 并与样气进样压力保持一致。若分析仪测量水汽浓度, 则应检查标气水汽浓度值(一般在 0-0.008%), 如出现水汽浓度值显著增高, 应检查瓶阀、管路、进样系统是否漏气。
- e) 检查数据采集、传输与网络通讯是否正常。
- f) 检查各种运维工具、仪器耗材、备件是否完好齐全。
- g) 检查空调、电源等辅助设备的运行状况是否正常, 检查站房空调机的过滤网是否清洁, 必要时进行清洗。
- h) 检查各种消防、安全设施是否完好齐全。
- i) 对站房周围的杂草和积水应及时清除, 对监测有影响的树枝应及时进行剪除。
- j) 检查避雷设施是否正常, 子站房屋是否有漏雨现象。
- k) 每年检查采样塔、采样管线等辅助设施。
- l) 记录巡检情况。

5.2.2 监测仪器日常维护

5.2.2.1 总体要求

每日检查包括:

- a) 每日远程查看监测数据及仪器工作状态参数, 发现异常时, 应及时至现场进行故障检测及排除。

每周检查包括

- b) 每周进行仪器、数据采集系统时钟检查, 确保时钟偏差不超过30秒。应注意时区设置情况, 监测仪器可使用自带时区, 数据采集系统应使用北京时区。
- c) 每周检查仪器配备的干燥系统等, 包括设备工作状态参数、干燥后水汽浓度、耗材使用情况、积水情况等, 及时维护、更换耗材。

每月检查包括:

- d) 每月视仪器类型清洗风扇防尘网。

每季度检查包括:

- e) 每季度检查抽气泵泵膜、阀片, 必要时更换, 且至少每年更换1次。

f) 每季度使用检漏液对气路正压部分进行气密性检查。

每年检查包括：

g) 根据仪器说明书的要求，定期更换和清洁仪器设备中的过滤装置。采样入口处和采样管路中的过滤器至少每年更换1次，颗粒物浓度较高地区或浓度较高季节，并视颗粒物过滤膜实际污染情况加大更换频次。

h) 颗粒物浓度较高地区建议每年清洁1次室外采样管，其他地区视情况开展。每次清洁后，应进行检漏测试。

i) 根据仪器说明书的要求，定期检查、清洗、更换仪器重要部件。

5.2.2.2 具体要求

满足总体维护要求，还应根据不同监测仪器定期进行以下维护，主要包括：

a) 离轴积分腔输出光谱仪应每日检查激光是否偏移及激光器光谱是否正确，发现异常时，应及时至现场进行调整。

b) 离轴积分腔输出光谱仪应定期检查高反射率透镜是否洁净，受到污染应及时更换。

c) 傅里叶变换红外光谱仪每月检查氮气瓶使用情况，必要时及时更换气瓶。

d) 中红外高精度光谱仪每季度检查抽气泵润滑油刻度线，及时补充。

5.3 故障设备处理

对出现故障的仪器设备应及时进行针对性的检查和维修。

a) 应在 24 小时内响应，原则上 7 天内完成修复。

b) 根据仪器制造商提供的维修手册要求，开展故障判断和检修。

c) 对于在现场能够诊断明确，并且可以通过简单更换备件解决的故障，应及时检修并尽快恢复正常运行。

d) 对于不能在现场完成故障检修的仪器，应送至系统支持实验室或仪器制造商进行检查和维修，并及时采用备用仪器开展监测。

e) 对泵膜、散热风扇、气路接头、颗粒物过滤器或接插件等普通易损件维修后，应进行目标气检查。对机械部件、光学部件、检测部件和信号处理部件等关键部件维修后，应进行校准和仪器性能测试，测试合格后，方可投入使用。

f) 每次故障检修完成后，应对检修、校准和测试情况进行记录并存档。

6 质量保证与质量控制

6.1 量值溯源和传递

6.1.1 量值溯源和传递要求

a) 用于量值传递的工作计量器具，如流量计、气压表、压力计、真空表、温度计等，应按计量检定规程和校准规范的要求进行周期性检定。

b) 标准气体应为满足国家计量标准并审核认证的国家有证标准气体，并在有效期内使用。

6.1.2 标准气体

城市地区使用 2 瓶工作气（1 瓶高浓度气、1 瓶低浓度气）和 1 瓶目标气。工作气应涵盖所监测地区被测气体浓度范围，建议高浓度工作气浓度在全年小时浓度的 90 百分位附近，低浓度工作气浓度在全年小时浓度的 10 百分位附近。建议目标气在全年小时浓度的 50 百分位附近。

6.2 校正与核查

6.2.1 校正的周期和要求

6.2.1.1 仪器校正周期

- a) 高精度监测系统宜具备自动校正条件。工作气校正周期可根据仪器运行状态调整，校正周期建议不超过仪器漂移达到限值时所用时间的一半。工作气校正周期建议不超过 7 天。光学反馈腔增强激光吸收光谱法在水汽浓度较大的环境下进行监测时，宜适当增加校正频率；傅里叶变换红外光谱法在 CO₂ 浓度较大的环境下进行监测时，宜适当增加校正频率。其他原理分析仪建议不超过 7 天。
- b) 运行状态不稳定的仪器工作气校正周期频次应加密，运行状态稳定的仪器工作气校正周期频次可适当降低。
- c) 通过工作气校正，得到校正方程，期间仪器不做任何调整。校正方程用于仪器监测数据的修正。计算方法详见附录 A 工作气校准方法及目标气检查方法。
- d) 高精度监测仪器宜按照一定时间间隔进行 1 次目标气核查。当发现漂移超过要求时，认为监测系统处于异常状态，应及时检查和维护。计算方法与漂移限值详见附录 B 目标气检查方法。

6.2.1.2 仪器校正要求

两次校正之间的漂移应小于 0.2×10^{-6} mol/mol。

6.2.2 校正方法

校准方法详见附录 A 工作气校准方法及目标气检查方法。

6.3 性能审核

6.3.1 精密度审核

6.3.1.1 精密度审核的方法见附录 C。

6.3.1.2 在精密度审核之前，不能改动监测仪器的任何设置参数。

6.3.1.3 每台监测仪器至少每年进行 1 次精密度审核。

6.3.1.4 精密度审核时，仪器示值相对标准偏差应 $\leq 0.05\%$

6.3.1.5 用于精密度审核的标准物质不得用于日常的质量控制。

6.3.2 准确度审核

6.3.2.1 准确度审核的方法见附录 C。

6.3.2.2 在准确度审核之前，不能改动监测仪器的任何设置参数。

6.3.2.3 准确度审核使用最小二乘法做出多点校准曲线，用相关系数和工作气检查结果对仪器准确度进行评价。使用校准曲线的拟合方程计算站点工作气的修正浓度值，CO₂ 修正浓度值与标称浓度值的差值高精度监测仪器应不超过 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ mol/mol。

6.3.2.4 每台监测仪器至少每年进行 1 次准确度审核。

6.3.2.5 用于准确度审核的标准物质不得用于日常的质量控制。

6.3.3 可比性审核

6.3.3.1 可比性审核的方法见附录 C。

6.3.3.2 在可比性审核之前，不能改动监测仪器的任何设置参数。

6.3.3.3 可比性审核时，审核用标准气体的修正浓度值与标称浓度值的差值应符合以下要求：监测仪器 CO₂ 差值应不超过 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ mol/mol。

6.3.3.4 每台监测仪器至少每年进行 1 次监测系统可比性审核。

6.3.3.5 用于监测系统可比性审核的标准物质不得用于日常的质量控制。

7 数据有效性判断

1) 监测系统正常运行时的所有监测数据均为有效数据。

2) 仪器产生的原始监测数据需要使用校准方程计算得到校准值，数据统计分析均使用校准值。

3) 对仪器进行检查、校准、维护保养或仪器出现故障等非正常监测期间的数据为无效数据；仪器启动至仪器预热完成时段内的数据为无效数据。

4) 若目标气检查不合格，且判断为因监测系统故障导致时，则从上次合格的目标气检查结束时刻算起，到监测系统故障解决完成时间为止，该时段内的监测数据为无效数据。

5) 应标记受局地污染事件、局地人为与自然干扰情况等影响的监测数据，数据有效但不参与统计。

6) 对于缺失和判断为无效的数据均应注明原因，并保留原始记录。

附录 A

(规范性)

工作气校准方法

A.1 单点校准

适用于被测气体浓度变化幅度较小的清洁区域。工作气浓度建议在全年小时浓度的 50 百分位附近。

校准方法如下：

- 1) 向监测系统通入工作气，每次通气 15 分钟，取后 5 分钟监测数据均值为记录结果。
- 2) 用公式 A.1 计算校准系数。

$$K = S/S' \quad (A.1)$$

式中：K—校准系数；

S—标气的标称浓度值， $\times 10^{-6}$ ；

S'—监测仪器对标气的响应浓度值， $\times 10^{-6}$ 。

- 3) 用公式 A.2 计算修正浓度值。

$$C = KC' \quad (A.2)$$

式中：C—监测数据的修正浓度值， $\times 10^{-6}$ ；

K—校准系数；

C'—监测仪器对样气的响应浓度值， $\times 10^{-6}$ 。

A.2 两点校准

适用被测气体浓度波动范围较大的地区。工作气应涵盖所监测地区被测气体浓度范围，建议高浓度工作气在全年小时浓度的 90 百分位附近，低浓度工作气在全年小时浓度的 10 百分位附近。校准方法如下：

1) 向监测系统先后通入低浓度工作气和高浓度工作气，每次通气 15 分钟，待读数稳定后分别记录监测仪器对各浓度标气的响应浓度值，取后 5 分钟均值为记录结果。

2) 用最小二乘法获得校准曲线的拟合方程 $Y = aX + b$ ，其中 X 为监测仪器对标气的响应浓度值，Y 为标气的标称浓度值，a 为斜率，b 为截距；使用 r 代表最小二乘法计算得到的相关系数。

- 3) 用公式 A.3 计算修正浓度值。

$$C = a C' + b \quad (A.3)$$

式中：C—监测数据的修正浓度值， $\times 10^{-6}$ ；

a—校准曲线斜率；

b—校准曲线截距， $\times 10^{-6}$ ；

C'—监测仪器对样气的响应浓度值， $\times 10^{-6}$ 。

附录 B
(规范性)
目标气检查方法

1) 每间隔 12 小时向监测系统通入目标气。目标气建议在所监测地区被测气体全年小时浓度范围的50 百分位浓度附近。每次通气 15 分钟, 取后 5 分钟均值监测数据均值为记录结果。

2) 用公式 B.1 (单点校准) 或 B.2 (多点校准) 计算目标气修正浓度值。

$$S'' = KS' \quad (\text{B.1})$$

式中: S'' —目标气修正浓度值, $\times 10^{-6}$;

K —校准系数;

S' —监测仪器对标气的响应浓度值, $\times 10^{-6}$ 。

$$S'' = aS' + b \quad (\text{B.2})$$

式中: S'' —目标气修正浓度值, $\times 10^{-6}$;

a —校准曲线斜率;

b —校准曲线截距, $\times 10^{-6}$;

S' —监测仪器对标气的响应浓度值, $\times 10^{-6}$ 。

3) 用公式 B.3 计算目标气差值。

$$E = S'' - S \quad (\text{B.3})$$

式中: E —目标气差值, $\times 10^{-6}$;

S'' —目标气校准浓度值, $\times 10^{-6}$;

S —目标气标称浓度值, $\times 10^{-6}$ 。

4) 目标气检查结果应符合以下要求: 监测仪器 CO_2 差值应不超过 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ 。当检查结果不满足要求时, 应查找原因并处理; 若系统运行正常仍频繁出现检查结果不满足要求, 应缩短质控时间间隔。

附录 C
(规范性)
性能审核方法

C.1 精密度审核

C.1.1 审核方法

向监测系统通入某一浓度的标气,标气浓度在所监测地区被测气体全年小时浓度范围的 50 百分位 浓度附近,每次等待仪器读数稳定后记录仪器示值,根据仪器示值的相对标准偏差,来确定仪器的精密度。

C.1.2 审核流程

1)向监测系统通入要求浓度的标气,待仪器读数稳定后,记录仪器示值 (Y_i)。建议每次通气 15 分钟,取后 5 分钟原始监测数据参与计算。

2)该仪器示值的相对标准偏差按照公式 C.1、C.2 计算。

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \quad (C.1)$$

式中: SD—标准偏差;

Y_i —标准气体第 i 次测量值;

$\bar{Y}$ —标准气体测量平均值;

n —测量次数。

$$RSD = \frac{SD}{\bar{Y}} \times 100\% \quad (C.2)$$

式中: RSD—相对标准偏差;

SD—标准偏差;

$\bar{Y}$ —标准气体测量平均值。

3)用相对标准偏差作为该仪器报出的精密度。

C.2 准确度审核

C.2.1 审核方法

向监测系统通入一系列浓度的标气,每次等待仪器读数稳定后记录仪器示值,用最小二乘法步骤做 出多点校准曲线,用相关系数和站点工作气相关差值对仪器准确度进行评价。

C.2.2 审核流程

1)将 1 组 6 瓶审核标气(建议标气浓度见表 C.1)与站点工作气交叉通入监测系统,浓度由低到高,每次通气 15 分钟,取后 5 分钟监测数据均值为记录结果 (X_i)。

表 C.1 准确度审核建议标气浓度

审核点	CO ₂ (ppm)
1	350
2	400
3	450
4	500
5	550
6	600

注: 根据当地CO₂浓度水平调整审核点, 尽量覆盖浓度变化范围。

2) 将审核标气的仪器响应浓度值 (X_i) 与标气标称浓度值 (Y_i) 进行线性相关分析, 用最小二乘法绘制仪器校准曲线。

3) 将工作气仪器响应值代入校准曲线的拟合方程, 用附录 B 公式 B.2、B.3 计算出工作气的差值。

4) 对所获校准曲线的相关系数和工作气差值应符合以下要求:

监测仪器 CO_2 差值不超过 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ 。

若其中任何一项指标不满足要求, 则需对监测仪器及系统进行保养、检修, 直至检验指标符合要求。

C.3 可比性审核

C.3.1 审核方法

向监测系统通入某一浓度的标气, 等待仪器读数稳定后记录仪器示值, 根据仪器示值的修正浓度值与标称浓度值的差值, 来确定监测系统与标准气体的可比性。

C.3.2 审核流程

1) 将审核用标气从站房内除水设备前端通入监测系统。建议每次通气 20 分钟, 取后 5 分钟监测数据均值为记录结果。

2) 根据校准方程计算出审核标气的修正浓度值, 计算公式为 B.1、B.2。

3) 将审核标气修正浓度值与标气标称浓度值比较, 计算出审核标气差值, 计算公式为 B.3。

4) 审核标气差值应符合以下要求:

监测仪器不超过 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ 。