

《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》

编制说明

(征求意见稿)

编制组

二零二四年五月十三日

目录

1 工作背景和工作过程	4
1.1 工作背景	4
1.2 工作过程	5
2 制定的必要性分析	6
2.1 二氧化碳监测可比性要求较高	6
2.2 推广高精度二氧化碳监测工作的需要	6
3 制定的可行性分析	7
3.1 技术储备	7
3.2 人员保障	7
4 国内外相关分析方法研究	8
4.1 采用国家标准、国际标准或国内外先进标准情况	8
4.2 相关研究	8
5 制定的基本原则和技术路线	9
5.1 基本原则	9
5.2 技术路线	9
6 主要内容说明	10
6.1 适用范围确定	11
6.2 术语和定义	11
6.3 系统构成和技术要求	12
6.4 日常运行维护要求	18
6.5 质量保证与质量控制	21
6.6 数据有效性判断	23
7 规范验证实验	24
7.1 测试流程	24
7.2 测试结果	26
8 征集意见及处理情况	36
9 先进性说明	36

10 重大分歧意见的处理	37
11 规范实施的措施建议	37

《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》

编制说明

1 工作背景和工作过程

1.1 工作背景

温室气体是指大气中能够吸收红外辐射的气体成分，主要包括水汽(H₂O)、二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄)、氧化亚氮(N₂O)、含氟温室气体、臭氧(O₃)等。自1750年工业革命以来，人类活动造成温室气体排放总量不断增加，温室气体浓度也迅速上升并达到了历史最高水平，破坏了自然平衡，增强了温室效应，造成全球气候变暖，严重威胁着自然生态系统和社会经济系统。1997年12月，149个国家和地区的代表参加《联合国气候变化框架公约》缔约方第三次会议，通过了旨在限制发达国家温室气体排放量以抑制全球变暖的《京都议定书》。2005年2月，《京都议定书》正式生效，人类历史上首次以法规形式限制温室气体排放。目前，包括世界气象组织(WMO)、欧洲综合碳观测系统(ICOS)、中国气象局等在内的国内外相关组织和机构主要针对温室气体开展监测。准确监测温室气体浓度对于研究温室气体源汇时空分布，预测气候变化趋势，提出降碳措施，具有重要意义。联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)一般采用“自下而上”的方法核算各个国家的温室气体排放量，同时鼓励将“自上而下”的大气温室气体浓度反演排放量作为校核手段。IPCC在2019年明确提出，温室气体监测是评估国家温室气体排放清单的重要质控方法。2020年9月22日，国家主席习近平在七十五届联合国大会提到2030年前达峰和2060年前实现碳中和的双碳目标。

2022年，依托于上海市环境监测中心碳监测评估试点工作项目，研究不同方法原理的高精度温室气体分析仪的性能水平、场景适用性等，提出优选城市温室气体自动监测方法和设备，全面支撑碳核算。尝试初步建立城市温室气体自动监测系统安装与验收、运行与质控技术要求，逐步提升监测系统的运行质量和质控水平，提高监测数据质量。提供碳达峰及碳中和所需的高质量温室气体监测数

据，以了解温室气体（CO₂）排放的长期趋势和空间分布。为后期开展高精度二氧化碳连续自动监测提供依据，特制定本文件。

1.2 工作过程

2023 年 5 月，根据《上海市环境保护产业协会团体标准管理办法》等有关规定，协会组织开展团体标准《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》相关工作。为保证标准编制的先进性、科学性、合理性及适应性，开始征集标准的参编单位。

2023 年 7 月 5 日，经上海市环境保护产业协会组织专家评审，符合立项条件，批准立项。

2023 年 7 月-2024 年 4 月，针对《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》的技术要求，编写草稿，并与各参编单位合作，开展参数验证实验。实验结束后，总结实验数据，编写《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》和《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》编制说明。

2024 年 4 月 16 日为加强协会团体标准《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》制定的科学性、客观性和实用性，组织召开专家咨询会议，针对标准文本初稿和编制说明征求专家意见。

2024 年 5 月 13 日，根据专家意见进行修改，形成《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》（征求意见稿）。

2 制定的必要性分析

2.1 二氧化碳监测可比性要求较高

大气中温室气体浓度变化相对其他大气成分较小，比如 CO_2 浓度年际变化仅约 2 ppm (10^{-6} ，百万分率)。为了准确捕捉本底大气中温室气体的微小变化，WMO/GAW 对本底大气温室气体监测提出了极高的要求。 CO_2 观测的可比性要求须达到 0.1 ppm，考虑到本底大气 CO_2 浓度约 410 ppm，则相对误差应小于 0.25‰。此外，对 CH_4 和 N_2O 的可比性要求也达到 2 ppb (10^{-9} ，十亿分率) 和 0.1 ppb，即相对误差应小于 1‰和 0.3‰。为了满足这些监测要求，必须采用高精度的温室气体监测仪器。这些仪器必须能够在微量级别检测出温室气体浓度的变化，并且在长期监测中保持稳定的性能。此外， CO_2 监测的环境条件，例如温度、湿度、气压等因素都有可能影响 CO_2 监测的精度，因此高质量的监测数据必须依赖于配套设备和监测系统严格标校流程等措施来保证监测条件的稳定性，保证仪器的高精度运行，包括对监测仪器的校准和校正，确保仪器的测量精密度、稳定性和可比性。质量保证和质量控制方法是保证监测数据可靠性的重要环节，高精度的监测要求等都迫切需要探索出成体系的针对不同原理环境空气二氧化碳连续自动监测系统的质量保证和质量控制的标准，促进全行业共同在标准指导下开展 CO_2 监测，共同推动高精度监测目标实现。

2.2 推广高精度二氧化碳监测工作的需要

主要的温室气体中 CO_2 作为寿命最长的温室气体，其浓度对增强温室效应的贡献约为 65%。当前，随着全球城市化和工业化的快速发展，城市环境中 CO_2 排放量不断增加，对城市空气质量和全球气候变化的影响日益显著。为有效监测和评估 CO_2 浓度，许多研究机构和监管部门采用了各种连续在线监测技术。然而，这些技术和方法在应用过程中存在原理的多样性和标准的不统一性，这种不一致性对监测数据的准确性、可比性和可溯源性构成了挑战。因此，针对城市环境空气中的 CO_2 在线观测技术与方法，建立统一的质控技术规范对开展高精度二氧化碳监测工作至关重要。通过制定科学、严谨的质控标准，可以促进 CO_2

监测数据的国内以及全球共享与综合分析，为气候变化研究和政策制定提供坚实的科学依据。这将有助于我国双碳目标实现，以及全球应对气候变化和推动可持续发展目标。

3 制定的可行性分析

3.1 技术储备

依托上海市环境监测中心、复旦大学、上海师范大学，基于实际工作经验与需求，规范了城市环境空气二氧化碳连续自动监测中的运行质量控制方法，包括监测系统构成与技术要求、日常运行维护要求、质量控制与质量保证，数据有效性判断等。

依托于各参编单位的不同原理的高精度二氧化碳监测仪器，包括 1 台光腔衰荡光谱仪、1 台离轴积分腔输出光谱仪，1 台傅里叶变换红外光谱仪，2 台中红外激光直接吸收光谱仪，1 台光学反馈腔增强激光吸收光谱仪的分析仪共同开展不同原理高精度监测运行和质控技术要求研究。

3.2 人员保障

编制任务由上海市环境监测中心、复旦大学、上海师范大学牵头，合作单位包括 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。编制组成员一年多时间调研并测试、参与环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统运行和质控技术的测试方案编制和规范草稿编写，也参与编制了多项行标国标等相关标准，编制经验丰富，团队技术积累深厚。

4 国内外相关分析方法研究

4.1 采用国家标准、国际标准或国内外先进标准情况

4.1.1 国外

目前国外已有一些关于温室气体（二氧化碳和甲烷）的气相色谱法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法的相关标准或指南，但没有找到对于不同原理的环境空气二氧化碳(CO₂)监测技术质控的相关标准。

4.1.2 国内

与国外情况一样，目前国内已有一些关于温室气体（二氧化碳和甲烷）的气相色谱法、光腔衰荡光谱法、离轴积分腔输出光谱法的相关标准或指南，如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），GB/T 34415-2017 大气二氧化碳（CO₂）光腔衰荡光谱观测系统、GB/T 34286-2017 温室气体 二氧化碳测量 离轴积分腔输出光谱法等但缺少对于不同原理的环境空气二氧化碳(CO₂)监测技术的相关标准，缺少针对高精度监测要求的质控规范。

4.2 相关研究

4.2.1 国外

WMO/GAW 设立了严格的数据质量目标，并配套建立了系统的量值溯源与传递方法、质量管理与质量控制体系，以保障全球各站点监测数据准确、可比。WMO/GAW 通过设立中心校准实验室，研制了一系列不同浓度的标准气体作为基准标气（标尺），并以此为量值源头，建立了逐级量值传递体系；通过设立世界校准中心，组织开展巡回比对和现场系统比对等，保证监测数据的准确性和可比性，欧洲和美国对温室气体监测数据质量的要求与 WMO/GAW 相同，并参照 WMO/GAW 建立了量值传递与质量控制体系。WMO/GAW、ICOS 等全球和区域温室气体监测网络还对仪器性能、系统集成、过程控制、比对核查等 4 个环节

提出了明确的质量保证与控制要求,以保障数据的准确性、可比性和计量溯源性,确保各监测站点的监测数据满足数据质量目标的要求。

4.2.2 国内

目前国内缺少对于不同原理的高精度监测环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统运行和质控技术的研究。

5 制定的基本原则和技术路线

5.1 基本原则

制定本文件,编制组本着科学性、通用性、前瞻性、具有可扩展性以及易操作性的原则。同时参考国内外相关标准规范,在归纳总结了上海市环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测经验的基础上,对环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统运行和质控技术规范作出了相关的规定和要求。基本原则主要体现在以下几个方面:

5.1.1 科学性

基于实际工作经验与需求,规范了城市环境空气二氧化碳连续自动监测中的运行质量控制方法,包括监测系统构成与技术要求、日常运行维护要求、质量控制与质量保证,数据有效性判断等。

5.1.2 通用性

规范内容尽量与现有标准保持匹配,其中涉及到已有相关标准规范的指标和方法均直接引用原标准文件。

5.1.3 可操作性

规范所规定的监测系统构成与技术要求、日常运行维护要求、质量控制与质量保证,数据有效性判断是通过对相关管理部门和监测人员在实际工作中面临的问题和操作经验的充分调研,兼顾了仪器的特点和不同实施单位的需求,保持一定的灵活性和可操作性。

5.2 技术路线

通过查阅相关文献、标准规范,对光腔衰荡光谱法、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等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要求展开研究，规定了系统构成和技术要求，日常维护要求等内容，并编制《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》(草稿)。召开专家咨询会等征求修改意见，进行修改和完善，编制完成本文件文本和编制说明。规范编制技术路线如图 1 所示。

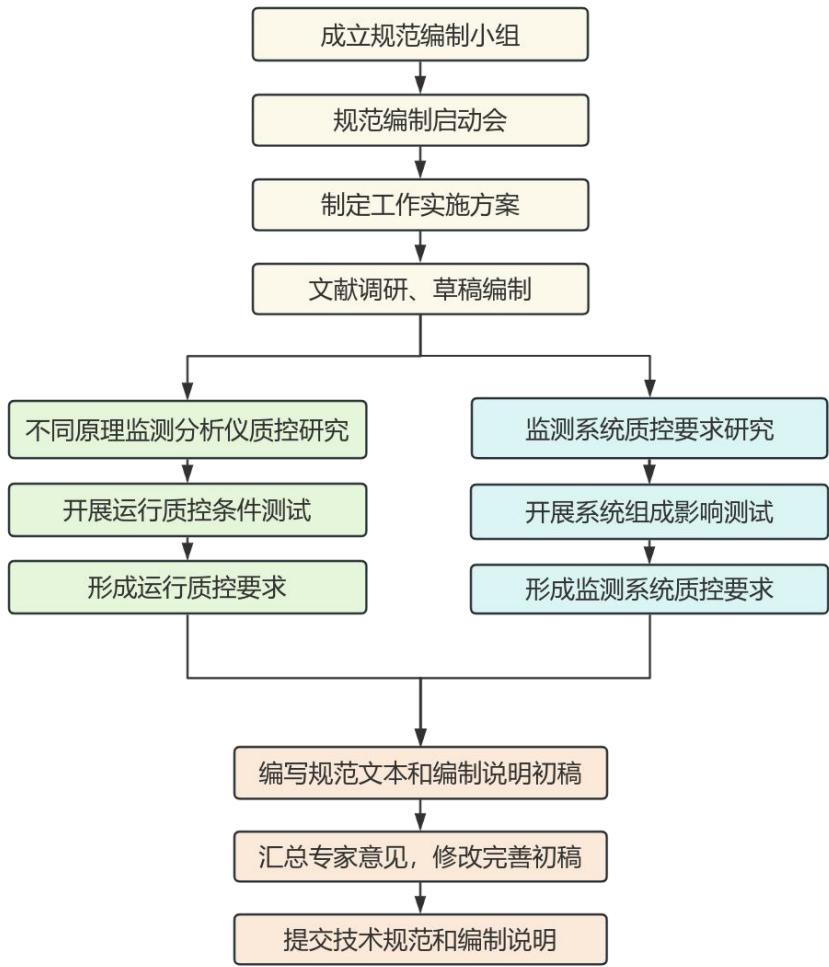


图 1 本规范制定的技术路线

6 主要内容说明

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。文件包括：前言、范围、规范性引用文件、术语和定义、系统构成与技术要求、日常运

行维护要求、质量保证与质量控制、数据有效性判断。

6.1 适用范围确定

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。

6.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

6.2.1 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。

6.2.2 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。

6.2.3 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。

6.2.4 离轴积分腔输出光谱法 off-axis integratedcavity 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。

6.2.5 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。

6.2.6 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。

6.2.7 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。

6.3 系统构成和技术要求

6.3.1 系统构成

6.3.1.1 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 2 所示。

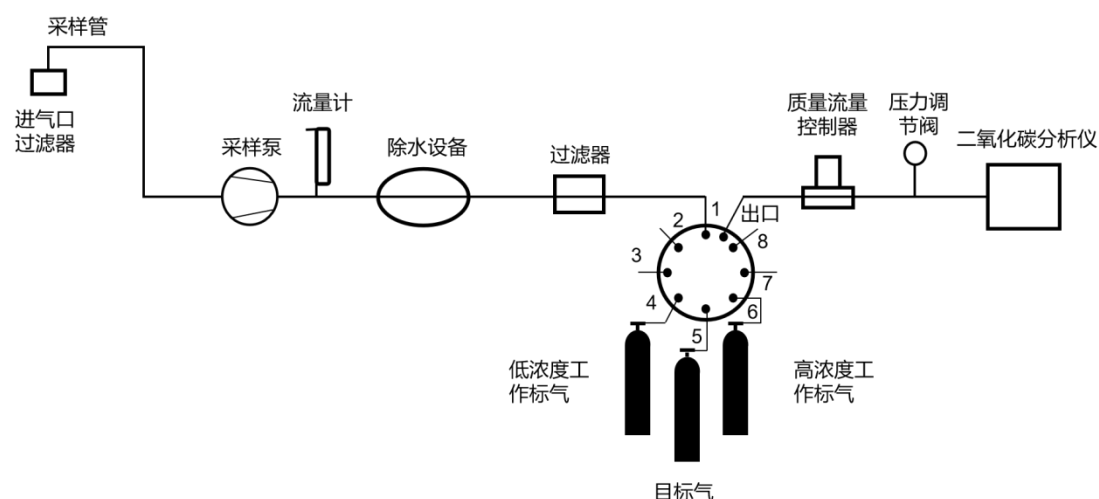


图 2 系统构成示意图

6.3.1.2 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。

6.3.1.3 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。

6.3.1.4 主机单元：

主机单元主要指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等主机单元对环境空气二氧化碳(CO₂)进行准确定性和定量。

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、高精密度光学谐振腔、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、探测器、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。

6.3.1.5 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，作为参比因子定量样气浓度或检验系统的准确度。

6.3.1.6 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。

6.3.1.7 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。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。

6.3.1.8 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。对于未内置除水设备的分析仪，必须外置除水设备，离轴积分腔输出光谱仪需保证水汽浓度在 90%RH 以下，中红外激光直接吸收光谱仪需保证水汽浓度在 30%RH 以下，光学反馈腔增强激光吸收光谱仪需进行深度除水。

6.3.2 技术要求

6.3.2.1 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 μm 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 °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 CO₂，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≥10mm。
- 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 5L • 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。

6.3.2.2 样气/标气选择单元

- a) 采样管线对 CO₂ 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 0~300 mL • min⁻¹，压力为 0~0.2 MPa 时，流量分辨率优于全量程的 0.1%。

6.3.2.3 主机单元

对环境空气中浓度范围 350×10^{-6} mol/mol~ 520×10^{-6} mol/mol 的 CO₂ 重复进样的测量结果优于 0.2×10^{-6} 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 0.2×10^{-6} mol/mol。

6.3.2.4 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 CO₂ 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。具体要求见表 1，其中综合考虑不同仪器规范验证实验情况，使用较高标准作为质控参数要求。

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

6.3.2.5 数据采集处理单元

具有中文界面数据采集和传输软件。

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 CO₂ 浓度，且可设置条件查询和显示历史数据。

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。

具有历史数据查询、导出功能。停电后，能自动保存数据。

系统应具备数据补传功能。

6.3.2.6 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，具体要求见表 2，其中综合考虑不同仪器规范验证实验情况，使用较高标准作为质控参数要求。

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	500~1500ml/min	<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

6.3.2.7 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 3，其中综合考虑不同仪器规范验证实验情况，使用较高标准作为质控参数要求。

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

6.4 日常运行维护要求

6.4.1 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。

6.4.2 日常维护

6.4.3 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℃±5℃，建议 24 小时变化幅度不超过 ±2℃，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。

6.4.4 监测仪器日常维护

6.4.4.1 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。

6.4.4.2 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，主要内容包

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。

6.4.5 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。

6.5 质量保证与质量控制

6.5.1 量值溯源和传递

6.5.1.1 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。

6.5.1.2 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。

（2）校正与核查

6.5.2 校正的周期和要求

6.5.2.1 仪器校准周期:

- a) 高精度监测系统宜具备自动校准条件。工作气校准周期可根据仪器运行状态调整，校准周期建议不超过仪器漂移达到限值时所用时间的一半。工作气校准周期建议不超过 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，宜适当增加校准频率；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，宜适当增加校准频率。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准周期频次应加密，运行状态稳定的仪器工作气校准周期频次可适当降低。
- c) 通过工作气校准，得到校准方程，期间仪器不做任何调整。校准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 次目标气检查。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。

6.5.2.2 仪器校准要求

两次校准之间的漂移应小于 $0.2 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 。

6.5.2.3 校准方法

校准方法详见附录 A 工作气校准方法及目标气检查方法。

6.5.3 性能审核

6.5.3.1 精密度审核:

精密度审核的方法见附录 C。

在精密度审核之前，不能改动监测仪器的任何设置参数。

每台监测仪器至少每年进行 1 次精密度审核。

用于精密度审核的标准物质不得用于日常的质量控制。

6.5.3.2 准确度审核:

准确度审核的方法见附录 C。

在准确度审核之前，不能改动监测仪器的任何设置参数。

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 $\pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 。

每台监测仪器至少每年进行 1 次准确度审核。

用于准确度审核的标准物质不得用于日常的质量控制。

6.5.3.3 可比性审核

可比性审核的方法见附录 C。

在可比性审核之前，不能改动监测仪器的任何设置参数。

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 $\pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ 。

每台监测仪器至少每年进行 1 次监测系统可比性审核。

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。

6.6 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。

7 规范验证实验

为了验证本规范的可行性，规范编制组针对不同原理的高精度分析仪及配套设备开展了验证实验。测试数据来自 1 台光腔衰荡光谱仪（A公司A1 型仪器）、1 台离轴积分腔输出光谱仪（B公司B1 型仪器），1 台傅里叶变换红外光谱仪（C公司C1 型仪器），2 台中红外激光直接吸收光谱仪（D公司D1 型仪器，E公司E1 型仪器），1 台光学反馈腔增强激光吸收光谱仪（F公司F1 型仪器）的分析仪参与了验证测试。测试地点分别位于上海和深圳等地。

实验室测试在复旦大学大气与海洋科学系开展，主要开展不同参数下精度测试、线性测试和七天漂移测试。共有 1 台离轴积分腔输出光谱仪（B公司B1 型仪器）、1 台中红外激光直接吸收光谱仪（E公司E1 型仪器）、1 台使用光学反馈腔增强吸收光谱仪（F公司F1 型仪器）参与了测试，综合考虑不同仪器测试情况，使用测试结果中的较高标准作为质控参数要求。

7.1 测试流程

主要对各仪器开展实验室测试。包括进样流量影响测试、水汽浓度影响测试、进样压力影响测试、线性测试、长期漂移测试。

7.1.1 测试气路

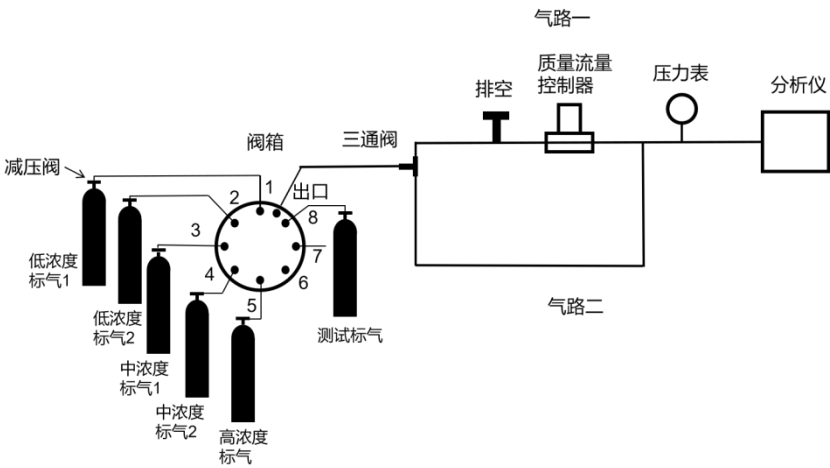


图 3 测试气路图

进行水汽浓度测试时在质量流量控制器前增加水汽发生器。

7.1.2 测试流程

操作流程：

(1) 将测试标气和线性测试所用标气连接减压阀后连接到阀箱，通过三通阀，一路依次接入排空和连接流量控制模块后再连接压力表，一路直接连接压力表；

(2) 将压力表与分析仪进气口相连（不设排空）；

(3) 依次打开标气的总阀和二级减压阀，根据测试需要调节二级减压阀压力及进样流量，仪器开机预热，稳定后开始测试。进行流量测试时使用气路一关闭气路二；进行压力测试时使用气路二关闭气路一。其他测试均使用气路一关闭气路二。

7.1.3 测试方法

7.1.3.1 进样流量

利用质量流量控制器调节进气流量，根据仪器情况设置不同的进样流量，流量范围应根据仪器情况尽可能大。通入某一浓度标气，进样 20 分钟取测试时间段后 5 分钟数据进行分钟平均，将后 5 分钟分钟平均数据的均值作为仪器响应值进行分析，计算后 5 分钟分钟平均数据的 1 倍标准偏差作为测试时间内的仪器精度，找到各仪器满足高精度要求下仪器的流量范围。

7.1.3.2 进样压力

利用减压阀调节进样压力，利用某一浓度标气在不同的进样压力下分别进样 20 分钟，然后取测试时间段后 5 分钟数据进行分钟平均，将后 5 分钟的分钟平均数据的均值作为仪器响应值进行分析，计算后 5 分钟的分钟平均数据的 1 倍标准偏差作为测试时间内的仪器精度，找到各仪器满足高精度要求下仪器的流量范围。

7.1.3.3 水汽浓度

通过水汽发生器进行加湿，在不同水汽浓度下，利用某一浓度标气在不同的水汽浓度下各进样 20 分钟，然后取测试时间段后 5 分钟数据进行分钟平均，将后 5 分钟的分钟平均数据的均值作为仪器响应值进行分析，计算后 5 分钟的分钟平均数据的 1 倍标准偏差作为测试时间内的仪器精度，找到各仪器适合的分析

条件，并探究仪器达到除水目标所需要的指标。

7.1.3.4 线性测试

利用多瓶标气组成的标气组（350-600ppm）对仪器的线性进行测试，每个标气浓度进样进样 20 分钟，取测试时间段后 5 分钟数据进行分钟平均，将后 5 分钟的分钟平均数据的均值作为仪器响应值进行分析，对多个浓度水平的标气组浓度结果进行线性拟合，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^2 代表最小二乘法计算得到的相关系数。将仪器响应值带入拟合方程得到拟合浓度并计算拟合值残差（标气标称浓度与拟合浓度的差值），评价仪器线性，确定适用的长期运行标定方法（单瓶标定、双瓶标定、多瓶标定）。

7.1.3.5 长期漂移测试

利用某一浓度标气进行长期漂移测试，时间为 7 天，7 天内每隔 24 小时进行一次测试，每次进样 20 分钟，取测试时间段后 5 分钟数据进行分钟平均，将后 5 分钟的分钟平均数据的均值作为仪器响应值，计算 1 倍标准偏差作为测试时间内的仪器精度。计算最大漂移（响应值的最大值与最小值之差）、比较每天响应值的绝对变化作为仪器 24 小时漂移，分析 7 天内仪器长期漂移情况。

7.2 测试结果

7.2.1 进样流量测试结果

光腔衰荡光谱仪（A公司A1 型仪器），仪器流量需小于 0.4L/min

离轴积分腔输出光谱仪（B公司B1 型仪器），仪器额定流量为 500ml/min，仪器进样流量低于 400ml/min 以下时，仪器压力报警，因此需要保证流量在 400ml/min 以上。

傅里叶变换红外光谱仪（C公司C1 型仪器），自带流量控制和压力控制模块，仪器可设置的 0.5、1 和 1.5L/min 3 个流量下均可以满足 0.2ppm的要求。

中红外激光直接吸收光谱仪（D公司D1 型仪器），自带流量控制和压力控制模块，分析仪所能承受的前端流量为减压阀 5psi对应流量（流量>15L/min）。

中红外激光直接吸收光谱仪（E公司E1 型仪器），标准流量 50ml/min，进样

流量需>50ml/min并小于 500ml/min。

光学反馈腔增强激光吸收光谱仪（F 公司 F1 型仪器），标准流量 300 sccm，进样流量需>300 sccm。

表 4 进样流量测试结果

测试原理	进样流量 (ml/min)	CO ₂ 响应浓度 (ppm)	精度
光腔衰荡光谱法	225	415.099	
	250	415.110	
	275	415.106	
离轴积分腔输出光谱法	400	441.211	0.100
	450	442.016	0.085
	500	442.019	0.085
中红外激光直接吸收光谱法（E公司 E1 型仪器）	100	439.720	0.010
	200	439.729	0.004
	300	440.024	0.010
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	200	439.856	0.065
	300	439.817	0.115
	400	439.799	0.095

通过流量测试结果发现，光腔衰荡光谱仪在三个流量下测量值浮动范围~0.01ppm，最大仅为 0.011ppm。离轴积分腔输出光谱仪进样流量在近额定流量范围内降低进气流量，会导致分析仪的测量精度降低（测量值浮动范围~1ppm，精度~15ppb），但至多降低的 100ml 流量对精度的影响仍良好地控制在工厂出具的性能参数范围内。其中，在近似 450-500ml/min 的范围内改变流量对于仪器精度影响非常小。根据资料，傅里叶变换红外光谱仪仪器在仪器标准的 0.5、1 和 1.5L/min 3 个流量下均可以满足 0.2ppm的要求。E公司E1 型中红外激光直接吸收光谱仪中流量对仪器精度影响小，优于 0.1ppm，约为 0.01ppm。光学反馈腔增强激光吸收光谱仪在不同流量下，也可满足 0.2ppm高精度要求。

所以在满足正常运行的条件下，进样流量对以上原理的仪器影响较小，但出于保护仪器正常运行的目的，系统中分析仪前端宜设置排空。

7.2.2 进样压力测试结果

光腔衰荡光谱仪（A公司A1 型仪器），仪器进样压力需在 300-1000torr（5.801-19.3367）。

离轴积分腔输出光谱仪（B公司B1 型仪器），压力降至低于标况大气压时会报警，故设置测试压力为 1.0、1.2、1.5 倍标准大气压（14.65psi, 17.64psi, 22.04psi）。

傅里叶变换红外光谱仪（C公司C1 型仪器），进气瓶压力表压 1bar（14.50 psi）以内可以满足 0.2ppm 的精度要求。

中红外激光直接吸收光谱仪（D公司D1 型仪器），自带流量控制和压力控制模块，分析仪所能承受的压力在 5psi内。

中红外激光直接吸收光谱仪（E公司E1 型仪器），标准压力为 15psi。

表 5 进样压力测试结果

测试原理	进样压力（psi）	CO ₂ 响应浓度（ppm）	精度
光腔衰荡光谱法	8.7	415.111	
	13.1	415.091	
	17.4	415.095	
离轴积分腔输出光谱法	14.7	442.088	0.085
	17.6	442.124	0.082
	22.0	442.019	0.085
中红外激光直接吸收光谱法（D公司D1 型仪器）	1.0	499.398	0.020
	4.0	499.215	0.010
	5.0	499.173	0.030
中红外激光直接吸收光谱法（E公司E1 型仪器）	10.0	439.957	0.019
	15.0	439.725	0.003
	20.0	439.599	0.019
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	5.00	439.605	0.120
	10.0	439.565	0.098
	15.0	439.976	0.191
	20.0	440.490	0.083

	30.0	440.440	0.080
--	------	---------	-------

通过压力测试结果发现，光腔衰荡光谱仪在三个压力下测量值浮动范围~0.01ppm，最大仅为 0.020ppm。离轴积分腔输出光谱仪改变进气压力（逐增），对于分析仪测量数值（先升后降）和精度（先降后升）同样存在影响（测量值浮动范围~0.1ppm，精度~3ppb），但仍良好地控制在出厂性能参数范围内。根据资料，傅里叶变换红外光谱仪进气瓶压力表压 1bar(14.50 psi)以内可以满足 0.2ppm 的精度要求。中红外激光直接吸收光谱仪进样压力改变对于仪器精度影响小，其中D公司D1 型仪器精度最大值为 0.03ppm，E公司E1 型仪器精度优于 0.02ppm，总体可优于 0.1ppm。光学反馈腔增强激光吸收光谱仪在较大的进样压力范围内（5~30psi），精度均可满足 0.2ppm高精度要求。

所以在满足正常运行的条件下，进样压力对以上原理的仪器影响较小，但出于保护仪器正常运行的目的，系统中分析仪前端宜设置排空。

7.2.3 水汽浓度测试结果

傅里叶变换红外光谱仪（C公司C1 型仪器），内置的化学试剂+Nafion管两级除水对样气进行除湿，以消除水汽影响。

中红外激光直接吸收光谱仪（E公司E1 型仪器），内置Nafion管对样气进行除湿，以消除水汽影响。

其他原理的仪器未内置除水装置，采用水汽校正的方式消除水汽影响。

表 6 水汽浓度测试结果

测试原理	水汽浓度	CO ₂ 响应浓度 (ppm)	与干气差值
光腔衰荡光谱法	0%RH	472.191	
	40%RH	472.156	0.035
	60%RH	472.166	0.025
	80%RH	472.176	0.015
离轴积分腔输出光谱法	0%RH	393.523	
	30%RH	393.537	-0.014
	40%RH	393.581	-0.058

	50%RH	393.629	-0.106
	60%RH	393.678	-0.155
	70%RH	393.704	-0.181
	80%RH	393.720	-0.197
	90%RH	393.745	-0.222
傅里叶变换红外光谱法	0%RH	472.318	
	40%RH	472.156	0.162
	60%RH	472.182	0.136
	80%RH	472.176	0.142
中红外激光直接吸收光谱法（D公司 D1 型仪器）	0%RH	499.380	
	30%RH	499.156	0.224
	40%RH	499.229	0.151
	60%RH	499.082	0.298
	80%RH	499.004	0.376
	95%RH	499.204	0.176
中红外激光直接吸收光谱法（E公司 E1 型仪器）	0%RH	501.471	
	20%RH	501.509	-0.038
	40%RH	501.536	-0.065
	60%RH	501.556	-0.085
	80%RH	501.583	-0.112
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	0%RH	501.377	
	20%RH	498.675	2.702
	40%RH	495.350	6.027
	60%RH	495.336	6.041
	80%RH	495.785	5.592

光腔衰荡光谱仪及内置除水系统的傅里叶变换红外光谱仪、中红外激光直接吸收光谱仪（E 公司 E1 型仪器）内置除水设备，在较大的水汽浓度下（80%RH）与干气（未加湿）差值的也可满足高精度的 0.2ppm 要求，离轴积分腔输出光谱仪在 90%RH 的水汽浓度下超出 0.2ppm。中红外激光直接吸收光谱仪（D 公司

D1 型仪器）在 30%RH 的水汽浓度下超出 0.2ppm，光学反馈腔增强激光吸收光谱仪在大于 20%RH（仪器绝对湿度示值为 1.196%）时，严重超出要求，40%RH（仪器绝对湿度示值为 1.835%）时差值已高达 6ppm，在 60%RH、80%RH 测试时，管路中出现凝结水，仪器可能是水汽影响未再增加的原因（60%RH、80%RH 绝对湿度示值分别为 1.800%、1.805%），需要增加除湿设备严格除水来消除水汽影响。

因此，对于未内置除水的仪器，除光腔衰荡光谱仪外，水汽对不同原理的仪器均存在着一定影响，因此必须外置除水设备，综合考虑不同仪器测试情况，使用较高标准作为质控参数要求。离轴积分腔输出光谱仪需保证水汽浓度在 90%RH 以下，中红外激光直接吸收光谱仪要求较需保证水汽浓度在 30%RH 以下，光学反馈腔增强激光吸收光谱仪需进行深度除水。

7.2.4 线性测试结果

此部分测试中 B 公司 B1 型仪器、E 公司 E1 型仪器、F 公司 F1 型仪器的测试条件为进样流量 500sccm，进样口压力 15psi。

表 7 线性测试

测试原理	CO ₂ 标称值 (ppm)	CO ₂ 测量值 (ppm)	CO ₂ 线性拟合修正值 (ppm)	CO ₂ 残差 (ppm)
光腔衰荡光谱法	450.81	450.778	450.831	0.021
	390.37	390.354	390.382	0.012
	415.07	415.050	415.088	0.018
	430.04	429.956	430.001	-0.039
	404.86	404.815	404.849	-0.011
离轴积分腔输出光谱法	363.72	367.022	364.498	0.778
	401.96	404.414	401.532	-0.428
	448.48	451.226	447.896	-0.091
	501.46	505.214	501.369	-0.584
	604.57	609.739	604.896	0.326
傅里叶变换红外光谱	551.3	551.24	551.28	0.02

法	449.0	449.09	449.05	0.04
	350.2	350.30	350.18	0.02
中红外激光直接吸收 光谱法（D公司D1 型 仪器）	382.27	372.860	382.091	0.179
	399.3	390.111	399.277	0.023
	450.82	442.019	450.988	-0.168
	500.25	491.656	500.437	-0.187
	599.43	590.870	599.276	0.154
中红外激光直接吸收 光谱法（E公司E1 型 仪器）	363.72	363.556	363.558	-0.002
	401.96	402.174	401.993	0.181
	448.48	448.525	448.750	-0.225
	501.46	501.993	502.001	-0.008
	604.57	605.692	605.637	0.055
光学反馈腔增强激光 吸收光谱法	363.72	363.784	363.725	0.005
	401.96	401.849	401.824	-0.136
	448.48	448.455	448.472	-0.008
	501.46	501.393	501.458	-0.002
	604.57	604.801	604.959	0.389

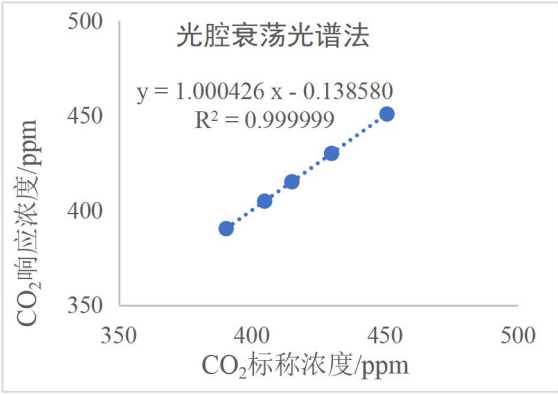


图 4 光腔衰荡光谱法线性测试

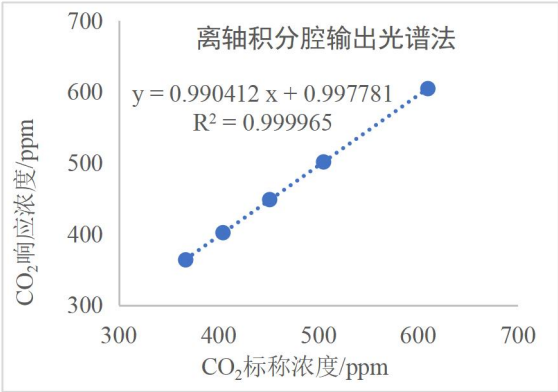


图 5 离轴积分腔输出光谱法线性测试

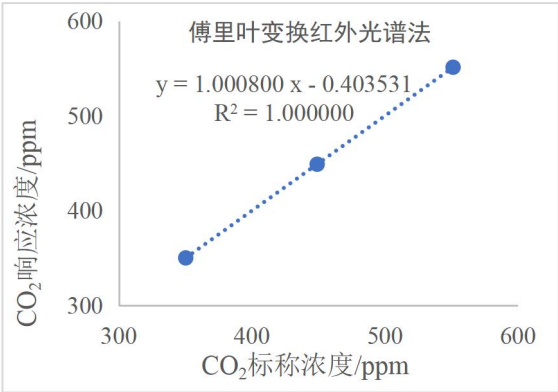


图 6 傅里叶变换红外光谱法线性测试

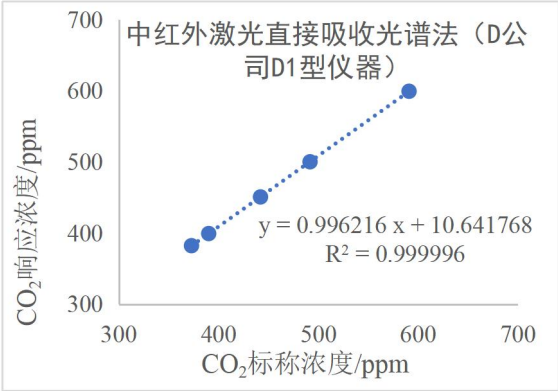


图 7 中红外激光直接吸收光谱法 (D 公司 D1 型仪器) 线性测试

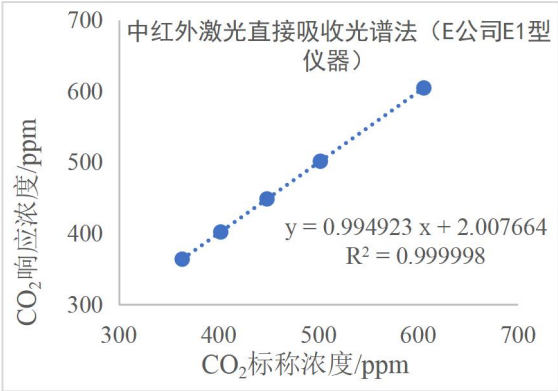


图 8 中红外激光直接吸收光谱法（E 公司 E1 型仪器）线性测试

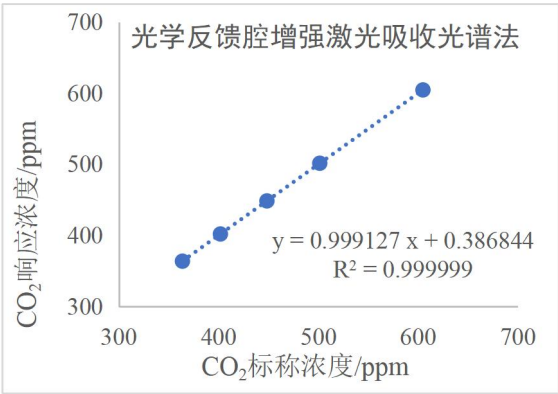


图 9 光学反馈腔增强激光吸收光谱法线性测试

光腔衰荡光谱法五点的线性测试结果较好，线性响应系数为 1.000426，拟合优度 R^2 为 0.999999， CO_2 拟合残差均 $<0.1\text{ppm}$ 。离轴积分腔输出光谱法线性响应系数为 0.990412，拟合优度 R^2 为 0.999965， CO_2 拟合残差大部分超出 0.2ppm ，建议进行多点校正。傅里叶变换红外光谱法线性响应系数为 1.000800，拟合优度 R^2 为 0.999999， CO_2 拟合残差均 $<0.1\text{ppm}$ ，可采用单点或两点校正。中红外激光直接吸收光谱法（D 公司 D1 型仪器）线性响应系数为 0.996216，拟合优度 R^2 为 0.999996， CO_2 拟合残差均 $<0.2\text{ppm}$ ，可采用两点校正。中红外激光直接吸收光谱法(E 公司 E1 型仪器)线性响应系数为 0.994923，拟合优度 R^2 为 0.999998， CO_2 拟合残差仅有一点略大于 0.2ppm 为 -0.225 ，可采用两点校正。光学反馈腔增强激光吸收光谱法其线性响应系数为 0.999127，拟合优度 R^2 为 0.999999，存在一个点的拟合残差 $>0.2\text{ppm}$ ，为 0.389ppm ，其他点的拟合残差均 $<0.2\text{ppm}$ ，建议采用两点校正。

因此，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。

7.2.5 长期漂移测试结果

表 8 线性测试

测试原理	测试时间	CO ₂ 测量值 (ppm)	漂移 (MAX-MIN) (ppm)
光腔衰荡光谱法	第一天	424.145	0.011
	第二天	424.142	

	第三天	424.141	
	第四天	424.151	
	第五天	424.140	
	第六天	424.145	
	第七天	424.146	
离轴积分腔输出光谱法	第一天	422.857	0.153
	第二天	422.870	
	第三天	422.896	
	第四天	422.825	
	第五天	422.771	
	第六天	422.922	
	第七天	422.826	
傅里叶变换红外光谱法	第一天	449.274	0.120
	第二天	449.307	
	第三天	449.318	
	第四天	449.353	
	第五天	449.373	
	第六天	449.394	
	第七天	449.364	
中红外激光直接吸收光谱法（D公司D1型仪器）	第一天	431.715	0.127
	第二天	431.655	
	第三天	431.588	
	第四天	431.601	
	第五天	431.624	
	第六天	431.664	
	第七天	431.637	
中红外激光直接吸收光谱法（E公司）	第一天	439.730	0.194
	第二天	439.718	

E1 型仪器)	第三天	439.791	
	第四天	439.857	
	第五天	439.749	
	第六天	439.800	
	第七天	439.828	
光学反馈腔增强激光吸收光谱法	第一天	440.069	0.480
	第二天	439.874	
	第三天	440.139	
	第四天	440.083	
	第五天	440.210	
	第六天	439.730	
	第七天	439.814	

从七天长期漂移的结果来看，光学反馈腔增强激光吸收光谱法七天内每天响应值的最大漂移（响应值的最大值与最小值之差，极差）超过 0.2ppm 要求，考虑到水汽对该原理分析仪的影响较大，但长期漂移测试时未外置除水设备，这种漂移可能与水汽造成的影响有关。另外根据提供的高中低三种浓度下的长期漂移数据资料，傅里叶变换红外光谱法的长期漂移情况随着浓度的增加而增加，在高浓度（551.3ppm）下七天内每天响应值的最大漂移（响应值的最大值与最小值之差，极差）超过 0.2ppm 要求（仅相对第一天漂移较大），达到 0.352ppm，建议在较高环境浓度下运行时，适当增加校正频率。其他几种原理的分析仪七天内每天响应值的最大漂移均满足 0.2ppm 的要求，因此可将校正频率设置为每七天一次。

8 征集意见及处理情况

征求意见中。

9 先进性说明

本文件为针对环境空气二氧化碳(CO₂)连续自动监测系统运行和质控技术工

作的标准化文件。本文件规定了利用不同原理高精度温室气体监测设备开展高精度二氧化碳连续自动监测的术语和定义。对开展高精度二氧化碳连续自动监测的全过程提出了要求，包括系统构成和技术要求，日常运行维护要求，质量保证与质量控制等。

10 重大分歧意见的处理

暂无重大分歧意见

11 规范实施的措施建议

加强标准宣贯培训。《规范》发布实施后，生态环境主管部门、碳监测网络建设相关单位进行《规范》的宣贯，确保相关政府部门、单位知晓、了解以及使用本《规范》。