

附件 3

# 环境空气二氧化碳、甲烷标准气体高精度光谱法定值技术要求

(试行)

# 目 录

前 言.....	3
1 适用范围.....	4
2 规范性引用文件.....	4
3 术语和定义.....	4
4 高精度 CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 监测量值溯源体系.....	5
5 定值系统组成.....	6
6 性能要求.....	8
7 定值方法.....	9
8 质量保障和质量控制.....	12
附录 A 定值系统示意图.....	15
附录 B 定值记录表格.....	16
附录 C 同位素歧视效应修正示例.....	18

# 前 言

高精度标准气体是保障环境空气温室气体高精度监测数据准确可比的关键环节。不同于一般环境空气监测，环境空气温室气体高精度监测对监测数据的准确性、可比性提出更高的要求。一般以通过国际比对证明其量值准确且国际等效可比的基准标气为量值源头，并通过二级标气、三级标气、四级标气的高精度逐级定值，将基准的量值准确的复现至工作标气（一般为三级或四级标气），用于相关高精度监测仪器的数据校准与质量控制。为进一步加强温室气体监测量值溯源体系建设，规范城市环境空气温室气体标气高精度逐级定值工作，制定本技术要求。

本技术要求为首次发布，将根据城市温室气体定值工作进展适时修订。如有相关标准或计量规程/规范发布，则以标准或计量规程/规范要求为准。

本技术要求提出了环境空气二氧化碳、甲烷标准气体高精度定值的技术要点，包括定值系统组成、定值系统各环节性能要求、定值方法、质量控制和质量保障等。

本技术要求附录 A~C 为参考性附录。

本技术要求由中国环境监测总站组织编制。

本技术要求主要起草单位及人员：

中国环境监测总站：徐驰、师耀龙、吕怡兵

中国计量科学研究院：毕哲、王红红。

本技术要求由中国环境监测总站解释。

# 环境空气二氧化碳、甲烷标准气体高精度定值技术要求

## 1 适用范围

本技术要求适用于指导和规范生态环境领域基于高精度光谱法定值环境空气 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 高精度监测所需的标准气体，CO<sub>2</sub> 高精度标气浓度范围为 350~600 μmol/mol，CH<sub>4</sub> 高精度标气浓度范围 1300~4000 nmol/mol。

## 2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注明日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本标准。凡是未注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

GB/T 34415 大气二氧化碳（CO<sub>2</sub>）光腔衰荡光谱观测系统

GB/T 34286 温室气体 二氧化碳测量 离轴积分腔输出光谱法

GB/T 31709 气相色谱法本底大气二氧化碳和甲烷浓度在线观测数据处理方法

JJF 1001 通用计量术语及定义技术规范

JJF 1005 标准物质通用术语和定义

JJF 1343 标准物质的定值及均匀性、稳定性评估

JJF 1342 标准物质研制（生产）机构通用要求

ICOS Atmosphere Station Specifications

GAW Report No.255

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本技术要求。

### 3.1

**气体标准物质** gas reference material

足够均匀和稳定且目标物质浓度已知的混合气体，一般简称为“标气”。

本要求中标气均以洁净的环境空气或合成空气为基体，种类包括一级标气、二级标气、三级标气、工作标气、质控气体等。

### 3.2

**一级标气（国家基准）** level 1 standard (scale)

高精度温室气体监测量值溯源体系中最高级别标气，其浓度可直接溯源至 SI 单位并能够保证长期稳定（稳定时间为几十年）。应通过国际计量委员会物质的量咨询委员会或国际计量局组织的包括国际权威技术机构参与的国际计量比对，取得国际等效度。一级标气主要用于参与国际比对以及通过高精度比较法定值二级标气浓度。

### 3.3

**二级标气** level 2 standard

高精度温室气体监测量值溯源体系中第二级别标气，其浓度可直接溯源至一级标气，并能保证 3~10 年的稳定，仅用于通过高精度比较法定值三级标气浓度。

### 3.4

#### 三级标气 level 3 standard

高精度温室气体监测量值溯源体系中第三级别标气，其浓度可直接溯源至二级标气，并能保证 1~2 年的稳定，主要用于通过高精度比较法定值四级标气浓度，也可作为工作标气或质控气体用于高精度监测仪器的校准或质控。

### 3.5

#### 四级标气 level 4 standard

高精度温室气体监测量值溯源体系中第四级别标气，其浓度可直接溯源至三级标气，并能保证 1~2 年的稳定，作为工作标气或质控标气用于高精度监测仪器的校准或质控。

### 3.6

#### 工作标气 working standard

用于高精度温室气体监测仪器的校准，一般为三级或四级标气。

### 3.7

#### 质控气体 quality control standard

作为浓度已知的待测气体进行定期和重复测量，用于评估监测系统的运行状态。如需对系统的准确度进行控制或评估，则其浓度需逐级溯源至一级标气，一般应为三级或四级标气。

### 3.8

#### 标称值 assigned value

经称量法/压力法赋值或上级标气通过高精度比较法定值后赋予的标准浓度（摩尔比，mol/mol）。

### 3.9

#### 参比气体 reference gas

在标气定值过程中频繁通入定值系统的量值稳定的气体。通过其示值的变化计算参比因子，用于修正定值过程中温度、压力、漂移等导致的仪器状态微小差异变化。

### 3.10

#### CO<sub>2</sub> (626)

CO<sub>2</sub> 同位素 <sup>16</sup>O <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O 的缩写。

### 3.11

#### 同位素歧视效应 effect of carbon isotopic variations

在 CO<sub>2</sub> 标气定值和监测过程中，由于光谱法特征吸收波段仅针对 CO<sub>2</sub> (626)，导致含有 <sup>13</sup>C、<sup>18</sup>O 和 <sup>17</sup>O 等稳定同位素的 CO<sub>2</sub> 分子并未纳入浓度测量范围。当标气中稳定同位素比例与待测环境空气或标气不一致时，会影响环境空气高精度监测的准确度，这一效应为同位素歧视效应，应进行修正。

### 3.12

#### 量值溯源/传递 metrology traceability

指测量结果通过具有适当准确度的中间比较环节，逐级向上追溯至国家计量基准或国家计量标准的过程。

## 4 高精度 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 监测量值溯源体系

我国生态环境领域环境空气 CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 高精度监测量值溯源体系如下图所示。

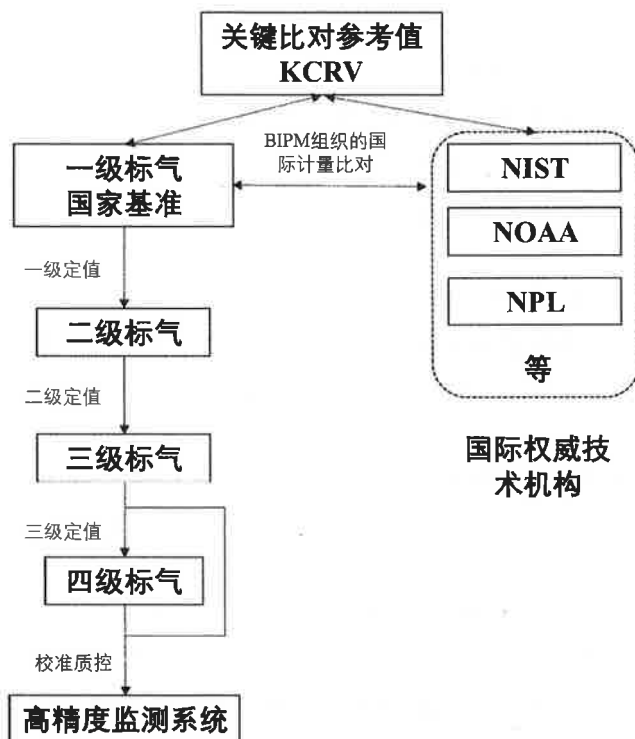


图 1 生态环境领域环境空气 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 高精度监测量值溯源体系简图

## 5 定值系统组成

### 5.1 标气单元

主要包括不同级别标气（上级标气、待定值标气）、质控气体、参比气体等。

### 5.2 标气选择与切换控制单元

主要包括多通道进样模块（多位选择阀）、进样选择模块（多位选择阀或电磁阀）、四通阀（选装）、电子压力控制器、质量流量计等。用于根据定值程序选择和切换不同级别标气、质控气体、参比气体等交替以恒定的压力进入高精度光谱分析仪。

#### 5.2.1 多通道进样模块

多位选择阀（一般为十六通道多位选择阀），用于选择和切换不同级别标气与质控气体。

#### 5.2.2 进样选择模块

当需要分析的不同级别标气数量较多，需要切换多个多通道进样模块，需配置一个进样选择模块。进样选择模块一般是多位选择阀（一般为四通道多位选择阀）或电磁阀。

### 5.2.3 四通阀（选装）

仪器分析时由程序自动切换控制不同级别标气与参比气体按照标气-参比气体-标气-参比气体的顺序高频交替通入高精度光谱仪进行分析。

### 5.2.4 电子压力控制器

控制和监控高精度光谱进口压力，保障进口压力稳定，提升定值结果的稳定性。

### 5.2.5 质量流量计

测量系统流量，监控分析系统流量的稳定性。

## 5.3 分析系统单元

主要包括除水系统、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>高精度光谱分析仪、CO<sub>2</sub>同位素高精度光谱分析仪（选装）等。

### 5.3.1 除水系统

一般选择超低温冷阱系统，用于去除标气中可能的水分，进入分析系统的气体露点宜不高于-70℃。

### 5.3.2 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>高精度光谱分析仪

CO<sub>2</sub>标称区间为 350~600 μmol/mol，CO<sub>2</sub>测量 5 分钟平均浓度精密度（2 小时内）≤ 0.025 μmol/mol，CH<sub>4</sub>标称区间为 1300~4000 nmol/mol，CH<sub>4</sub>测量 5 分钟平均浓度精密度（2 小时内）≤ 0.25 nmol/mol。

如希望同时定值 CO 浓度，可选用 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO 高精度光谱分析仪。

### 5.3.3 CO<sub>2</sub>高精度同位素光谱分析仪（选装）

CO<sub>2</sub>高精度同位素光谱分析仪，用于测量 <sup>13</sup>C、<sup>18</sup>O 和 <sup>17</sup>O 等稳定同位素比例，进一步提升高精度光谱法定值 CO<sub>2</sub> 浓度的准确性。

标称区间：CO<sub>2</sub> 浓度 350~600 μmol/mol，δ<sup>13</sup>C 测量 10 秒钟平均精密度 ≤ 0.025 ‰，δ<sup>18</sup>O 测量 10 秒钟平均精密度 ≤ 0.025 ‰。

### 5.3.4 其它高精度光谱分析仪（选装）

高精度定值系统中 CO<sub>2</sub>高精度同位素光谱分析仪可替换为其它高精度光谱分析仪，如 CO/N<sub>2</sub>O 高精度光谱分析仪等，实现多组分温室气体标气同时高精度定值。

## 5.4 闲置气单元

主要包括闲置气和 nafion 管干燥系统等。

### 5.4.1 闲置气

清洁、干燥的环境空气或合成空气。当定值系统处于短期闲置状态时，用于向分析系统提供清洁、干燥的气体，维持分析系统的稳定性。

### 5.4.2 nafion 管干燥系统

基于 nafion 管原理的气体干燥系统。当定值系统处于较为长期的闲置状态且不关机时，将环境空气初步过滤、干燥后通入分析系统，维持分析系统的稳定性。

## 5.5 数据采集与自动控制系统

主要包括具有控制及数据记录功能的终端，如计算机等。

能够根据操作人员设定的定值程序自动切换不同阀位，同时采集、存储控制信号、压力信号、流量信号、分析系统输出的浓度信号及重要仪器参数等相关信息，并进行自动化数据处理与计算，导出标气定值结果。

## 6 性能要求

### 6.1 标气单元

气瓶需采用铝合金材质高压气瓶，气瓶内表面需进行抛光钝化处理。

减压阀可采用镀镍黄铜或不锈钢双级减压阀。

气体管路应对 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 无污染、吸附或破坏作用，宜采用不锈钢管路，连接紧密不漏气。

气瓶连接减压阀后需验漏、冲洗、压力测试、平衡稳定后使用。减压阀一般需连续充气、放气 4 个循环进行冲洗。当气瓶内压力小于 500 psi 时 CO<sub>2</sub> 浓度出现变化的风险显著增加，不建议继续使用。气瓶拆卸后，尽量保证减压阀与气瓶保持连接，且减压阀内储存一定气体。气瓶搬运后，需重新进行验漏、冲洗、压力测试和 24 小时平衡后可使用。

### 6.2 标气选择与切换控制单元

电子压力控制器为绝压控制，在 0~0.2 MPa 时压力分辨率宜优于满量程的 0.2%。质量流量计在流量为 0~500 mL/min 时，流量分辨率宜优于满量程 0.1%。控制的压力和流量应满足分析系统的要求。



## 6.3 分析系统

### 6.3.1 除水系统

出口气体露点宜低于 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

### 6.3.2 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 高精度光谱分析仪

$\text{CO}_2$  标称区间为  $350\sim 600\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ,  $\text{CO}_2$  测量 5 分钟平均浓度精密度(2 小时内)  $\leq 0.025\ \mu\text{mol}/\text{mol}$ ;  $\text{CH}_4$  标称区间为  $1300\sim 4000\ \text{nmol}/\text{mol}$ ,  $\text{CH}_4$  测量 5 分钟平均浓度精密度(2 小时内)  $\leq 0.25\ \text{nmol}/\text{mol}$ 。

## 6.4 闲置气单元

Nafion 管干燥系统出口气体露点宜小于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。短期闲置时干燥气露点宜低于 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 7 定值方法

### 7.1 高精度光谱比较法

#### 7.1.1 外标定值方法

使用高精度光谱在较短的时间周期内连续测量上一级标气与待定值标气,通过最小二乘法给出高精度光谱示值与上一级标气标称值的线性关系与修正系数(斜率、截距),根据高精度光谱示值、斜率、截距计算得到待定值标气的标准浓度,此为一个定值轮次。间隔一段较长周期后,重复定值循环,取多个轮次的标准浓度平均值作为待测标气标准浓度。

##### 7.1.1.1 上一级标气要求

参与定值的上一级标气浓度范围应至少包括高、中、低三个浓度(推荐使用更多浓度点构建校准曲线),并覆盖待定值标气的目标浓度范围。上一级标气一般为一级、二级或三级标气,其标准浓度值应直接或逐级溯源至一级标气。上一级标气压力应大于  $500\ \text{psi}$ 。

##### 7.1.1.2 进样顺序

每次定值循环中,上一级标气与待定值标气间隔进样,例:上一级标气 1, 待定值标气 1, 上一级标气 2, 待定值标气 2, 上一级标气 3, 待定值标气 3, 上一级标气 4, 待定值标气 4 等。每次进样时间宜不少于  $5\ \text{min}$ , 取标气稳定后  $1\ \text{min}$  数据的平均值作为一个循环的分析结果。每个定值轮次中,宜重复至少 3 个定值循环。

多位选择阀如为机械旋转阀(即选择阀口按顺序切换  $1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow \dots$ ), 进样顺序宜与多位选择阀位置一致,如第 1 顺位进样的上一级标气 1 连接阀位 1, 如第 2 顺位进样的待定

值标气 1 连接阀位 2 等。防止由于多位选择阀一次跨越多个阀位旋转（如从阀位 1 旋转到阀位 12）导致的切换时间过长影响分析系统的稳定性。

同一瓶标气同一定值轮次多个定值循环 CO<sub>2</sub> 示值的标准偏差宜≤0.03 μmol/mol，CH<sub>4</sub> 示值的标准偏差宜≤0.6 nmol/mol。如标准偏差不满足要求，则表明定值系统的重复性可能存在问题，应重复该定值轮次，如多次重复后仍存在重复性问题，应查找、排除问题后重新定值。

#### 7.1.1.3 曲线拟合

计算多次循环中上一级标气的光谱示值的平均值 A<sub>i</sub>，通过最小二乘法拟合 A<sub>i</sub>（X 轴）与对应的上一级标气标称值 C<sub>i</sub>（Y 轴），构建高精度光谱示值与标准值的线性关系，并获得高精度光谱示值的修正系数（斜率 k，截距 b）。

各浓度上一级标气最小二乘法拟合的 CO<sub>2</sub> 残差宜≤0.03 μmol/mol，CH<sub>4</sub> 残差宜≤0.6 nmol/mol。如残差不满足要求，表明定值系统的线性或仪器状态可能存在问题，应重复该定值轮次，如多次重复后仍存在重复性问题，应查找、排除问题后重新定值。

#### 7.1.1.4 计算标准浓度

计算多次循环中待定值标气的光谱示值的平均值 A，结合本次定值循环中光谱示值的修正系数（斜率 k，截距 b），计算待定值标气本次定值循环的标准浓度 C（式（1））：

$$C=k \times A+b \quad (1)$$

式中：C—待定值标气中目标物的标准浓度

A—待定值标气中目标物浓度的光谱示值平均值

k—线性回归方程的斜率

b—线性回归方程的截距

#### 7.1.1.5 多循环重复定值

定值循环宜不少于 3 轮，每轮之间至少间隔一周，取各轮标准浓度的平均值作为最终定值结果（标称值）。

各轮 CO<sub>2</sub> 标准浓度标准偏差宜≤0.03 μmol/mol，CH<sub>4</sub> 标准浓度标准偏差宜≤0.6 nmol/mol，以保障待定值标气标准浓度的稳定性与复现性。如不合格，应查找偏离较大的定值循环，将其数据剔除后，增加相应数量的定值循环，重新计算标准偏差与最终定值结果。如果仍不满足要求，应查找、排除问题后重新定值。

#### 7.1.2 参比气定值方法（可选）

高精度光谱比较法定值一般采用外标定值的方法。为减少标尺或高级别标气的使用量，同时进一步提升定值结果的稳定性，可采用参比气定值法。参比气定值方法可利用频繁通入同一瓶稳定的参比气体通过外标法定值，在定值过程中使用同一瓶参考气以修正定值过程中分析仪的微小漂移。

### 7.1.2.1 进样顺序

在上一级标气校准高精度光谱的进样序列中,进样顺序为参比气与上一级标气间隔进样,例:参比气,标气 1,参比气,标气 1,参比气,标气 1……参比气,标气 2,参比气,标气 2……。每次进样时间宜不少于 5 min,取标气稳定后 1 min 数据的平均值作为上一级标气光谱示值,每瓶上一级标气宜重复测试 8 次或以上。

待定值标气定值的进样序列为参比气与待定值标气间隔进样,例:参比气,待定值标气 1,参比气,待定值标气 1,参比气,待定值标气 1……参比气,待定值标气 2,参比气,待定值标气 2……。每次进样时间宜不少于 5 min,取标气稳定后 1 min 数据的平均值作为待定值标气光谱示值,每瓶待定值标气宜重复测试 8 次或以上,此为一次定值循环。

由于参比气需要与上一级标气/待定值标气频繁通入,建议采用四通阀控制参比气、上一级标气/待定值标气交替通入,降低切换时间过长影响分析系统的稳定性。

同一瓶标气同一定值轮次多个定值循环 CO<sub>2</sub> 示值的标准偏差宜≤0.03 μmol/mol, CH<sub>4</sub> 示值的标准偏差宜≤0.6 nmol/mol。如标准偏差不满足要求,则表明定值系统的重复性可能存在问题,应重复该定值轮次,如多次重复后仍存在重复性问题,应查找、排除问题后重新定值。

### 7.1.2.2 曲线拟合

计算多次循环中上一级标气的光谱示值 A 与参比气体光谱示值 B 的比值的平均值 R<sub>i</sub>,通过最小二乘法拟合 R<sub>i</sub> (X 轴) 与对应的上一级标气标准浓度值 C<sub>i</sub> (Y 轴),构建 R 与标准值的线性关系,并获得相应的修正系数(斜率 k,截距 b)。由于采用参比气体修正,校准曲线可维持 1~2 周。

各浓度上一级标气最小二乘法拟合的 CO<sub>2</sub> 残差宜≤0.03 μmol/mol, CH<sub>4</sub> 残差宜≤0.6 nmol/mol。如残差不满足要求,表明定值系统的线性可能存在问题,应重复该定值轮次,如多次重复后仍存在重复性问题,应查找、排除问题后重新定值。

### 7.1.2.3 计算标准浓度

计算多次循环中待定值标气光谱示值与参比气体光谱示值的比值的平均值 R,结合本次定值循环中光谱示值的修正系数(斜率 k,截距 b),计算待定值标气本次定值循环的标准浓度 C (式(2)):

$$C=k \times R+b \quad (2)$$

式中: C—待定值标气中目标物的标准浓度

R—待定值标气光谱示值与相邻参比气体光谱示值的比值的平均值

k—线性回归方程的斜率

b—线性回归方程的截距

### 7.1.2.4 多循环重复定值

定值循环宜不少于 3 轮,每轮之间至少间隔一周,取各轮标准浓度的平均值作为最终定

值结果（标称值）。

各轮 CO<sub>2</sub> 标准浓度标准偏差宜≤0.03 μmol/mol, CH<sub>4</sub> 标准浓度标准偏差宜≤0.6 nmol/mol, 以保障待定值标气标准浓度的稳定性与复现性。如不合格, 应查找偏离较大的定值循环, 将其数据剔除后, 增加相应数量的定值循环, 重新计算标准偏差与最终定值结果。如果仍不满足要求, 应查找、排除问题后重新定值。

## 7.2 同位素歧视效应修正方法

当待定值标气与上一级标气或环境空气的 CO<sub>2</sub> 同位素比例有较大差异时, 宜通过测定 CO<sub>2</sub> 同位素比例修正光谱的同位素歧视效应对标气中 CO<sub>2</sub> 浓度的影响。标气中 CH<sub>4</sub> 和环境空气中 CH<sub>4</sub> 中稳定同位素比例较为接近, CH<sub>4</sub> 的同位素歧视效应影响较小, 可忽略。

### 7.2.1 CO<sub>2</sub>(626)比例的计算方法

利用 CO<sub>2</sub> 同位素高精度分析仪测定同位素 δ<sup>13</sup>C 和 δ<sup>18</sup>O, 用于计算 CO<sub>2</sub>(626) 占总 CO<sub>2</sub> 的比例 P (626) (式 (3))。

$$P(626) = \frac{1}{1 + {}^{13}r_{VPDB}(1 + {}^{13}\delta)} \times \frac{1}{[1 + {}^{17}r_{VPDB}(1 + {}^{17}\delta) + {}^{18}r_{VPDB}(1 + {}^{18}\delta)]^2} \quad (3)$$

$$\text{式中: } {}^{13}r_{VPDB} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}\right)_{VPDB} = 0.01180$$

$${}^{17}r_{VPDB} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{{}^{17}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}\right)_{VPDB} = 0.00039511$$

$${}^{18}r_{VPDB} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}\right)_{VPDB} = 0.00208835$$

$$\delta^{17}\text{O} = 0.528 \cdot \delta^{18}\text{O}$$

### 7.2.2 同位素歧视效应修正计算方法

根据待定值标气 C、上一级标气 CO<sub>2</sub>(626) 比例 P<sub>1</sub> (626) 和待定值标气 CO<sub>2</sub>(626) 比例 P<sub>2</sub> (626) 计算待定值标气同位素修正后 CO<sub>2</sub> 浓度 C<sub>revise</sub> (式 (4))。

$$C_{\text{revise}} = C \times P_1(626) / P_2(626) \quad (4)$$

## 8 质量保障和质量控制

### 8.1 上级标气

上级标气应能直接或逐级溯源至一级标气, 且在定值有效期内。

### 8.2 CO<sub>2</sub> 稳定同位素标气

标气中 CO<sub>2</sub> 浓度在 350~600 μmol/mol 范围内, δ<sup>13</sup>C 和 δ<sup>18</sup>O 同位素比例应能溯源到 VPDB 标准值。

### 8.3 系统检查

定值系统的复现性需关注的性能指标包括但不限于系统运行时阀门切换造成的压力波动、除湿设备的除湿效果、进样压力的稳定性、仪器的温度和压力的稳定性、多次测量的重复性、标准曲线线性拟合的残差等。

### 8.4 期间核查

在定值工作期间，至少每周定值一次质控气体，并根据定值结果形成质控图，分析系统漂移等对定值结果的影响。CO<sub>2</sub>定值结果与质控气标称值差值应不超过 0.03 μmol/mol，CH<sub>4</sub>应不超过 0.6 nmol/mol。

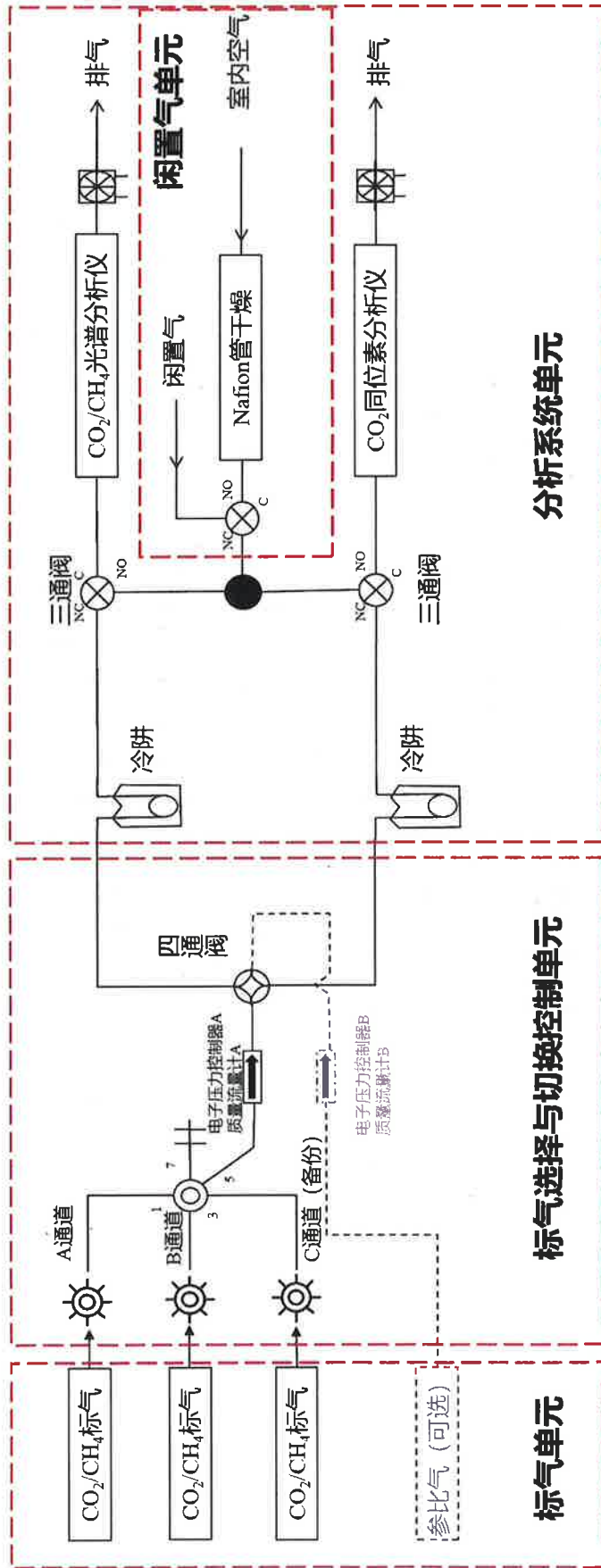
### 8.5 标气比对

为保证 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 标准气体定值结果准确可比，标气高精度定值实验室宜视情况定期参与国内国外标气双边或多边比对，包括但不限于由国际计量委员会物质的量咨询委员会或国际计量局（BIPM）组织的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 国际比对，国内 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 标气比对与能力验证等。



# 附录 A 定值系统示意图

(参考性附录)



注：供参考，根据不同的定值方法集成定值系统

## 附录 B 定值记录表格

(参考性附录)

表 B.1: 温室气体定值记录表格 (轮次)

定值组分: CO<sub>2</sub>  CH<sub>4</sub>

上级标气线性回归		气瓶编号	重复定值				均值	示值稳定性		标称值
			1	2	3	4		SD	是否合格	
外标定值 <input type="checkbox"/> 参比气定值 <input type="checkbox"/>	上级标气 1									
	上级标气 2									
	上级标气 3									
	上级标气 4									
	上级标气 5									
线性回归方程		斜率/截距								
待测气定值		气瓶编号	重复定值				均值	定值稳定性		标称值
			1	2	3	4		SD	是否合格	
外标定值 <input type="checkbox"/> 参比气定值 <input type="checkbox"/>	待测标气 1									
	待测标气 2									
	待测标气 3									
	待测标气 4									
	待测标气 5									
定值地点:		温度:	相对湿度:		气压:		日期:			
操作人:					校对入:			审核人:		

注: 若选择外标定值法, “重复定值”内填写定值浓度; 若选择参比气定值法, “重复定值”内填写参比值 R



表 B.2: 温室气体定值记录表格 (周期)

定值组分	定值日期				均值	示值稳定性	
	X年X月X日	X年X月X日	X年X月X日	X年X月X日		SD	是否合格
CO <sub>2</sub> (626)							
δ <sup>13</sup> C							
δ <sup>18</sup> O							
CH <sub>4</sub>							
CO <sub>2</sub>							
记录人:	校对入:				审核人:		

## 附录 C 同位素歧视效应修正示例

(参考性附录)

### C.1 合成空气 CO<sub>2</sub> 上级标气定值环境空气基体 CO<sub>2</sub> 标气

实验室使用合成空气 CO<sub>2</sub> 上级标气定值环境空气基体 CO<sub>2</sub> 标气，定值流程同 7.1，环境空气基体 CO<sub>2</sub> 标气浓度为 421.8199 μmol/mol。经测试，上级合成空气标气 CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C 比例为 -2.055‰VPDB，δ<sup>18</sup>O 比例为 -3.007‰VPDB；环境空气基体标气 CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C 比例为 -0.886‰VPDB，δ<sup>18</sup>O 比例为 -0.03‰VPDB。根据公式 3，上级合成空气标气 P<sub>1</sub> (626) 为 0.984409124，环境空气基体标气 P<sub>2</sub> (626) 为 0.984147604。

同位素修正后的环境空气基体标气中 CO<sub>2</sub> 标称浓度 =  $421.8199 \times 0.984409124 / 0.984147604 = 421.932 \mu\text{mol/mol}$ 。

实验室如使用该环境空气基体标气校准光谱法或色谱法环境空气 CO<sub>2</sub> 监测系统，应使用 421.932 μmol/mol 作为标准浓度进行校准、质控。

### C.2 合成空气 CO<sub>2</sub> 标气校准光谱法环境空气 CO<sub>2</sub> 监测系统

实验室使用合成空气 CO<sub>2</sub> 上级标气定值合成空气 CO<sub>2</sub> 工作标气，由于使用的 CO<sub>2</sub> 为相同的原料气，因此在定值过程中不考虑同位素歧视效应，浓度为 421.8199 μmol/mol。

如使用该合成空气 CO<sub>2</sub> 工作标气校准光谱法环境空气 CO<sub>2</sub> 监测系统，应对其标准值进行同位素修正。经测试，合成空气工作标气 CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C 比例为 -2.055‰VPDB，δ<sup>18</sup>O 比例为 -3.007‰VPDB；监测点位环境空气中 CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C 比例约为 -0.886‰VPDB，δ<sup>18</sup>O 比例约为 -0.03‰VPDB。根据公式 3，合成空气工作标气 P<sub>1</sub> (626) 为 0.984409124，点位环境空气 P<sub>2</sub> (626) 为 0.984147604。修正后标准浓度为  $421.8199 \times 0.984409124 / 0.984147604 = 421.932 \mu\text{mol/mol}$ 。应使用该修正后浓度校准监测点位的光谱法环境空气 CO<sub>2</sub> 监测系统。

如使用该合成空气 CO<sub>2</sub> 工作标气校准色谱法环境空气 CO<sub>2</sub> 监测系统，则继续使用未修正的浓度 421.8199 μmol/mol。