

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021081104

卿雪梅, 臧昆鹏, 林溢, 等. 国产高精度温室气体分析仪性能评估[J]. 环境化学, 2022, 41(12): 4087-4096.

QING Xuemei, ZANG Kunpeng, LIN Yi, et al. Evaluation on the domestic invented high precision greenhouse gas analyzer[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (12): 4087-4096.

国产高精度温室气体分析仪性能评估*

卿雪梅 臧昆鹏** 林 溢 陈圆圆 邱珊珊 熊浩宇
李嘉鑫 蒋 凯 洪海祥 方双喜**

(浙江工业大学环境学院, 杭州, 310014)

摘 要 在国家碳中和战略实施背景下, 我国将大范围开展温室气体高精度监测, 而目前国内温室气体高精度分析仪几乎完全依赖进口. 本研究针对国产 GGA-311 型高精度温室气体分析仪开展综合性能评估研究. 结果显示, 该分析仪对 CO₂ 和 CH₄ 的分析精密度分别达 0.15×10^{-6} (物质的量比) 和 1.2×10^{-9} , 达到 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准的扩展目标 (CO₂: $\pm 0.2 \times 10^{-6}$; CH₄: $\pm 4.0 \times 10^{-9}$); 其线性拟合相关系数 (R^2) 分别为 0.999993 和 0.99996. 实验室和青海瓦里关全球大气本底站比对测试结果显示, 该分析仪与进口 Picarro G-2401 型分析仪均能较好地捕捉本底 CO₂ 和 CH₄ 变化特征, 但受水汽等因素影响, 两套系统 CO₂ 和 CH₄ 偏差分别处于 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ 和 $\pm 4.0 \times 10^{-9}$ 范围内的数据占总数据的 51.79% 和 79.76%, 因此国产高精度温室气体分析仪在应用过程中, 必须针对样气进行严格干燥, 方能保证观测结果的可靠性.

关键词 二氧化碳, 甲烷, 离轴积分腔输出光谱, 波长扫描光腔衰荡光谱, 观测.

Evaluation on the domestic invented high precision greenhouse gas analyzer

QING Xuemei ZANG Kunpeng** LIN Yi CHEN Yuanyuan QIU Shanshan
XIONG Haoyu LI Jiaxin JIANG Kai HONG Haixiang FANG Shuangxi**

(Zhejiang University of Technology, Hangzhou, 310014, China)

Abstract In the context of the implementation of the national carbon neutral strategy, China will build up high-density greenhouse gases monitoring network at a large scale, while the current domestic high-precision greenhouse gas analyzers were dependent on imports. In this study, a systematic test was carried out for the domestic invented GGA-311 greenhouse gas high-precision analyzer and its applicability was evaluated. The results showed that the precision of the analyzer for CO₂ and CH₄ reached 0.15×10^{-6} (molar ratio) and 1.2×10^{-9} , respectively, meeting the extended goals of WMO/GAW laboratory comparability goals (CO₂: $\pm 0.2 \times 10^{-6}$; CH₄: $\pm 4.0 \times 10^{-9}$); The linear correlation coefficients (R^2) were 0.999993 and 0.99996, respectively. Parallel observations at the laboratory and Waliguan atmospheric background station showed that GGA-311 analyzer and imported Picarro G-2401 can both well capture the characteristics of background CO₂ and CH₄.

2021 年 8 月 11 日收稿(Received: August 11, 2021).

* 国家重点研发计划 (2020YFA0607500) 和自然资源部海洋-大气化学与全球变化重点实验室基金 (GCMAC2001) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(2020YFA0607500) and the Key Laboratory of Global Change and Marine-Atmospheric Chemistry, Ministry of Natural Resources (GCMAC2001).

** 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 0571-88320475, E-mail: zangkunpeng@zjut.edu.cn; fangsx@zjut.edu.cn

changes. However, due to the influence of factors such as water vapor, the deviations of CO_2 and CH_4 in the range of $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ and $\pm 4.0 \times 10^{-9}$ for the two systems accounted for 51.79% and 79.76% of the total data, respectively. Therefore, the sample must be strictly dried to ensure the measurement quality when using the domestic invented GGA-311 greenhouse gas high-precision analyzer.

Keywords carbon dioxide, methane, off-axis integral cavity output spectrum, wavelength-scanning cavity ring-down spectroscopy, observation.

二氧化碳(CO_2)和甲烷(CH_4)是大气中最重要的两种温室气体,对全球总辐射强迫的贡献占所有长寿命温室气体的 80% 以上^[1-2]. 工业革命以来,受人为活动持续影响,大气中 CO_2 和 CH_4 含量迅速上升. 世界气象组织全球大气观测网(World Meteorological Organization, Global Atmospheric Watch, WMO/GAW)的公报显示,2019 年全球大气中 CO_2 和 CH_4 物质的量比年均值分别达 410.50×10^{-6} 和 1877.0×10^{-9} ,比工业革命前(1750 年)分别增长了 48% 和 160%^[2]. 大气中温室气体含量的持续上升导致全球变暖、海洋酸化和海平面上升等一系列气候与环境问题^[3]. 国内外众多学者对大气 CO_2 和 CH_4 等温室气体含量进行了大量观测研究^[4-7],为探究温室气体源汇过程,评估和预测全球及区域尺度气候与环境变化提供了基础数据.

由于源汇和输送过程的复杂多样化,大气 CO_2 和 CH_4 呈明显的时空分布差异^[5]. 高精度的定点观测是掌握其特征的最有效、最直接的方式之一. 全球最早的地面大气 CO_2 观测始于 1957 年的美国夏威夷莫纳罗亚(Mauna Loa)站,迄今已持续 60 多年^[8-9]. 目前 WMO/GAW 已基于全球 100 多个国家的 400 多个大气本底站构建了可代表不同区域特征的温室气体观测网,为解析全球温室气体时空分布特征和源汇格局提供了数据支持^[6,10-12].

1991 年起,我国青海瓦里关、北京上甸子、浙江临安和黑龙江龙凤山本底站先后加入 WMO/GAW 观测网,并陆续开展温室气体含量的高精度观测^[13]. 随着技术发展,大气 CO_2 和 CH_4 观测技术已由传统的气相色谱法或非色散红外法升级为以腔增强技术为基础的光学探测方法^[14],其中具有代表性的包括波长扫描光腔衰荡光谱分析技术(wave scan cavity ring-down spectroscopy, WS-CRDS)和离轴积分腔输出光谱技术(off-axis integrated cell output spectroscopy, OA-ICOS). 为满足“碳达峰,碳中和”国家战略实施需求,除 WMO/GAW 本底站外,我国各地正陆续开展基于光学技术的温室气体高精度在线连续观测,但所用仪器几乎完全依赖从美国 Picarro 公司或 Los Gatos Research 公司进口^[15-18].

为突破我国温室气体观测卡脖子核心技术,国内相关团队已基于 OA-ICOS 技术研发出商业化的高精度温室气体分析仪(由北京唯思德科技有限公司推广, GGA-311 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪)^[19-20]. 本研究利用该国产设备,与目前国内外广泛使用的美国 Picarro 公司 G-2401 型高精度 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪^[15] 和 Agilent 公司 7890B 型气相色谱仪^[21-22] 进行比对测试,通过精密度和线性等关键性能的针对性分析及野外站点(青海瓦里关全球大气本底站)试运行比对观测,结合 WMO/GAW 对本底温室气体观测质控要求,评估该国产高精度温室气体分析仪的基本性能指标,为我国建立大范围温室气体监测网络提供支撑.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 仪器原理

GGA-311 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪基于 OA-ICOS 技术,其利用近红外激光实时测量分子的光谱特征,使激光在光学谐振腔内多次反射(有效光程可达 13 km)^[23-24]. 如图 1 所示, GGA-311 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪主要由光学系统和电学系统组成,其中光学系统包括光学谐振腔、激光器、高反镜和光电二极管等;电学系统包括温度-压力输出模块、温度-压力控制模块和采集模块等. GGA-311 $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 分析仪主要采用两路近红外激光器作为光源,并利用时分复用的方法对两路激光进行区分. 激光器驱动板控制激光器的温度和电流使两束激光同时进入光学谐振腔. 光束在光学谐振腔内多次反射,大幅增加了有效吸收光程后出射. 出射光经过聚焦透镜聚焦后,由光电探测器进行光信号采集,并转换为电信号输入至数据采集模块进行物质的量比计算.

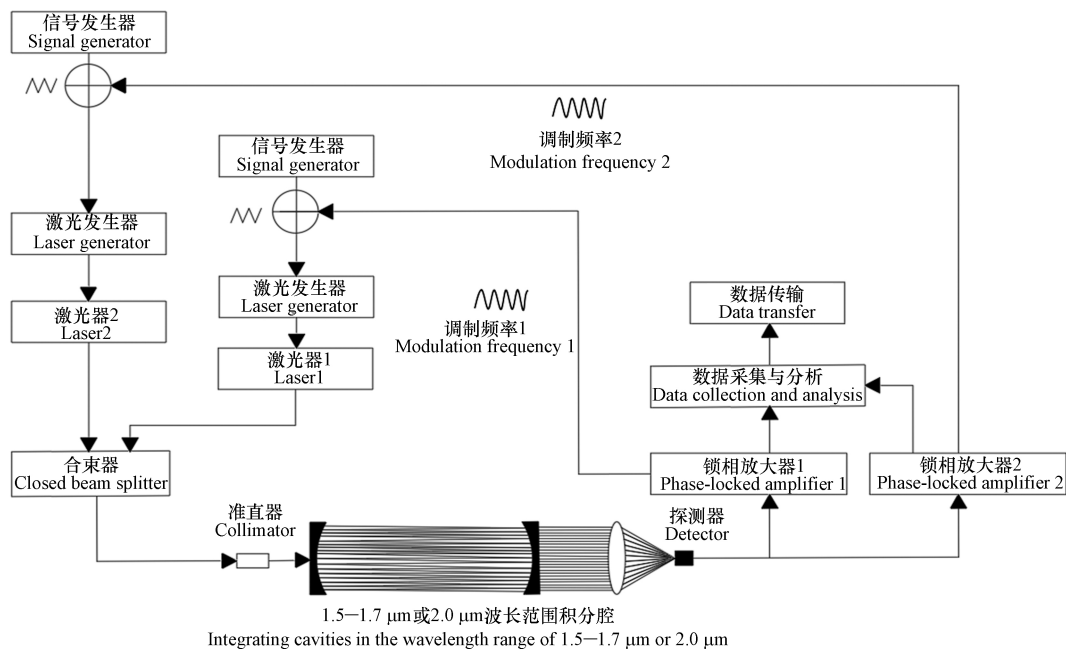


图 1 GGA-311 CO₂/CH₄/H₂O 分析仪原理图
Fig.1 Schematic diagram of GGA-311 CO₂/CH₄/H₂O analyzer

1.2 实验室测试方法

GGA-311 型分析仪测量过程中, 只需设定进样时间和气体流量两个参数. 与传统的气相色谱法和非色散红外法相比, 该仪器具有响应频率和灵敏度高、不需要使用助燃气与载气、受环境因素(温度、气压等)影响更小、操作简便且维护成本低等优点^[25].

为评估 GGA-311 型分析仪性能, 将其与目前国内使用广泛的进口型 Picarro 分析仪(G-2401)和气相色谱仪进行比对. 由于气相色谱仪与 GGA-311 型分析仪和 Picarro G-2401 型分析仪原理不同(后两者均是基于光学方法), 因此首先将 GGA-311 型分析仪和 Picarro G-2401 型分析仪同时接入标准气体(标气)开展测试. 测试过程中, 气体样品由高精度质量流量控制器(D07, 北京七星华创流量计有限公司)控制流量(300 mL·min⁻¹), 经三通接头, 分别进入 GGA-311 型分析仪和 Picarro G-2401 型分析仪(图 2), 完成同步测定后, 经后置气泵排出. 为避免进气不稳定和响应频率差异的影响, 每瓶标气各进样测试 30 min. 通过对测试结果的比对分析, 评估 2 台分析仪测定 CO₂ 和 CH₄ 的精密度和线性等基本性能.

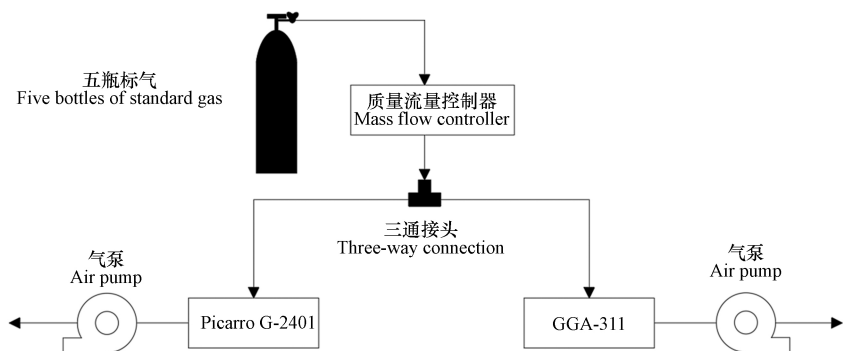


图 2 Picarro G2401 和 GGA-311 型分析仪测试系统示意图
Fig.2 Schematic diagram of test system for Picarro G-2401 & GGA-311 analyzer

搭配氢火焰离子化检测器的气相色谱系统(GC-FID)是广泛用于大气 CO₂ 和 CH₄ 观测的传统方法, 在我国也有大范围的使用^[26]. 其原理: 经除水后的样气由色谱柱分离, CH₄ 先到达火焰离子化(FID)检测器, 而 CO₂ 经镍催化炉转化为 CH₄ 后, 再进入 FID 检测器. 本研究所用气相色谱系统基于原“双通道气相色谱系统”^[14]改进升级, 可同步测定 CO₂、CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 的 5 个组分(图 3), 比对分析时, 气相色谱系统也采用同一套标气接入系统测试.

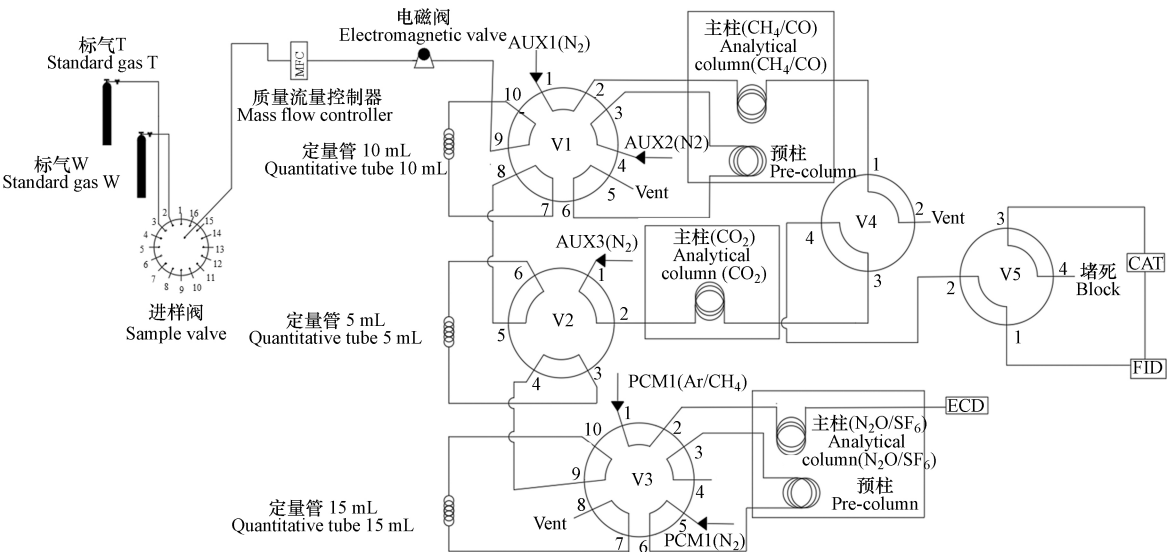


图 3 升级双通道气相色谱原理图

Fig.3 Schematic diagram of upgraded dual-channel gas chromatography

本研究测试所用标气均以干洁空气为底气,存储于 0.029 m³ 铝合金瓶 (美国 Scott-Marrin 公司),经多轮标校,可溯源至 WMO/GAW 一级标准 (Primary Standard),测试标气 CO₂ 和 CH₄ 物质的量比如表 1 所示.

表 1 测试标气及标称值

Table 1 Molar ratio of standard gases for the system test

序号 Serial number	标气编号 Standard gas number	CO ₂ (×10 ⁻⁶)	CH ₄ (×10 ⁻⁹)
①	CC738035	405.63	1988.9
②	CC738026	406.01	1988.7
③	CC738076	414.38	2075.8
④	CC738025	448.00	2249.9
⑤	CC738082	507.11	2421.1
⑥	CC738039	379.43	1921.4

1.3 野外站比对测试

为进一步评估 GGA-311 型分析仪的性能,将其置于青海瓦里关全球大气本底站(36.17°N, 100.54°E, 海拔 3810 m)开展比对观测试验.该站是 WMO/GAW 在全球的 31 个大气本底基准观测站之一,安装有满足 WMO/GAW 观测质控标准的基于光腔衰荡光谱分析技术的 Picarro G-2401 CO₂/CH₄ 高精度分析仪^[27-28].比对观测期间,为保证 2 台分析仪所测气体样品的实时一致,2 台分析仪利用同一套进气和样品预处理单元,且将待测气体分为并联气路,分别接入 GGA-311 型分析仪和 Picarro G-2401 型分析仪.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 精密度测试

为比较 Picarro G-2401 型分析仪、改进升级的“双通道气相色谱系统”和 GGA-311 型分析仪的精密度,选择摩尔比覆盖本底浓度变化范围的标气③④⑤接入测试系统,以响应值标准偏差 (Standard Deviation, 1σ)表示系统精密度.

如表 2 所示, Picarro G-2401 型分析仪、GGA-311 型分析仪和改进升级的“双通道气相色谱系统”对 3 瓶标气 CO₂ 测定结果的标准偏差范围分别为 0.02×10⁻⁶、(0.10—0.18)×10⁻⁶ 和 (0.30—0.64)×10⁻⁶, 平均值分别为 0.02×10⁻⁶、0.15×10⁻⁶ 和 0.43×10⁻⁶. 根据 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准的扩展目标(CO₂: ±0.20×10⁻⁶)^[2] 可得, GGA-311 型分析仪对标气③④⑤的 CO₂ 响应结果的精密度符合质控标

准的扩展目标且优于改进升级的“双通道气相色谱系统”, 但与 Picarro G-2401 型分析仪测定结果的精密度尚存在一定差距, 主要由于 GGA-311 型分析仪采用两面高反射率镜片的增强腔, 且因国产工艺等原因, 其光腔内镜片反射率略低于 Picarro G-2401 型分析仪(99.999% 以上)^[29], 其有效光程(约 13 km)明显低于 Picarro G-2401 型分析仪的有效光程(16—20 km), 导致其精密度稍逊于 Picarro G-2401 型分析仪.

表 2 标气 CO₂ 精密度测试结果
Table 2 CO₂ precision test results of standard gases

序号 Serial number	CO ₂ 标称值(×10 ⁻⁶) CO ₂ nominal value	标准偏差(1σ)(×10 ⁻⁶) Standard deviation		气相色谱 Gas chromatography
		Picarro G-2401	GGA-311	
③	414.38	0.02	0.18	0.30
④	448.00	0.02	0.16	0.64
⑤	507.11	0.02	0.10	0.34

如表 3 所示, Picarro G-2401 型分析仪、GGA-311 型分析仪和改进升级的“双通道气相色谱系统”对标气③④⑤的 CH₄ 测定结果的标准偏差范围分别为 0.1×10⁻⁹、(1.2—1.3)×10⁻⁹ 和 (3.0—3.4)×10⁻⁹, 平均值分别为 0.1×10⁻⁹、1.2×10⁻⁹ 和 3.2×10⁻⁹. 根据 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准(CH₄: ±2.0×10⁻⁹) 及其扩展目标(CH₄: ±4.0×10⁻⁹)^[30] 可得, 虽 GGA-311 型分析仪对 3 瓶标气的 CH₄ 响应结果与 Picarro G-2401 型分析仪测定结果的精密度仍存在一定差距, 但满足 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准及其扩展目标, 且优于改进升级的“双通道气相色谱系统”. 总体而言, Picarro G-2401 型分析仪和 GGA-311 型分析仪对标气 CO₂ 和 CH₄ 测试结果的精密度均满足 WMO/GAW 实验室间比对分析质控要求.

表 3 标气 CH₄ 精密度测试结果
Table 3 CH₄ precision test results of standard gases

序号 Serial number	CH ₄ 标称值(×10 ⁻⁹) CH ₄ nominal value	标准偏差(1σ)(×10 ⁻⁹) Standard deviation		气相色谱 Gas chromatography
		Picarro G-2401	GGA-311	
③	2075.8	0.1	1.2	3.3
④	2249.9	0.1	1.3	3.0
⑤	2421.1	0.1	1.2	3.4

2.2 线性测试

为明确几种仪器对 CO₂/CH₄ 的线性响应性能^[30], 将标气①—⑤依次接入 Picarro G-2401 型分析仪和 GGA-311 型分析仪, 另将标气②—⑤依次接入改进升级的“双通道气相色谱系统”(标气①因故未能参加测试), 开展进样测试. 为充分冲洗气路并获取足够用于统计分析的响应数据^[31], Picarro G-2401 型分析仪和 GGA-311 型分析仪对每瓶标气连续测试时间不少于 30 min; 改进升级的“双通道气相色谱系统”每瓶标气进样次数为 35 次以上.

3 种分析仪对以上标气序列的响应结果如图 4 所示, 结果显示, Picarro G-2401 型分析仪、GGA-311 型分析仪和改进升级的“双通道气相色谱系统”对 CO₂ 的一次线性拟合^[14] 相关系数(R^2)分别为 0.9999996、0.99998 和 0.9997, 其中 Picarro G-2401 型分析仪、GGA-311 型分析仪对 CO₂ 的二次线性拟合相关系数(R^2)分别为 0.9999996 和 0.999993; 而对 CH₄ 的一次线性拟合^[14] 相关系数(R^2)分别为 0.999999、0.9993 和 0.99994, Picarro G-2401 型分析仪、GGA-311 型分析仪对 CH₄ 的二次线性拟合相关系数(R^2)分别为 0.9999993 和 0.99996. 此外, Picarro G-2401 型分析仪对 CO₂ 和 CH₄ 的一次线性拟合结果和二次线性拟合结果相近, 且与文献报道结果保持一致^[32]. 相较于一次线性拟合的结果, GGA-311 型分析仪对 CO₂ 和 CH₄ 的二次线性拟合结果明显较好, 这主要由于基于激光原理的系统针对温室气体吸收一般是非线性, 但 Picarro G-2401 型分析仪已基于长期测试结果在系统内部添加二次响应校正因子, 而 GGA-311 型分析仪尚未加入校正因子.

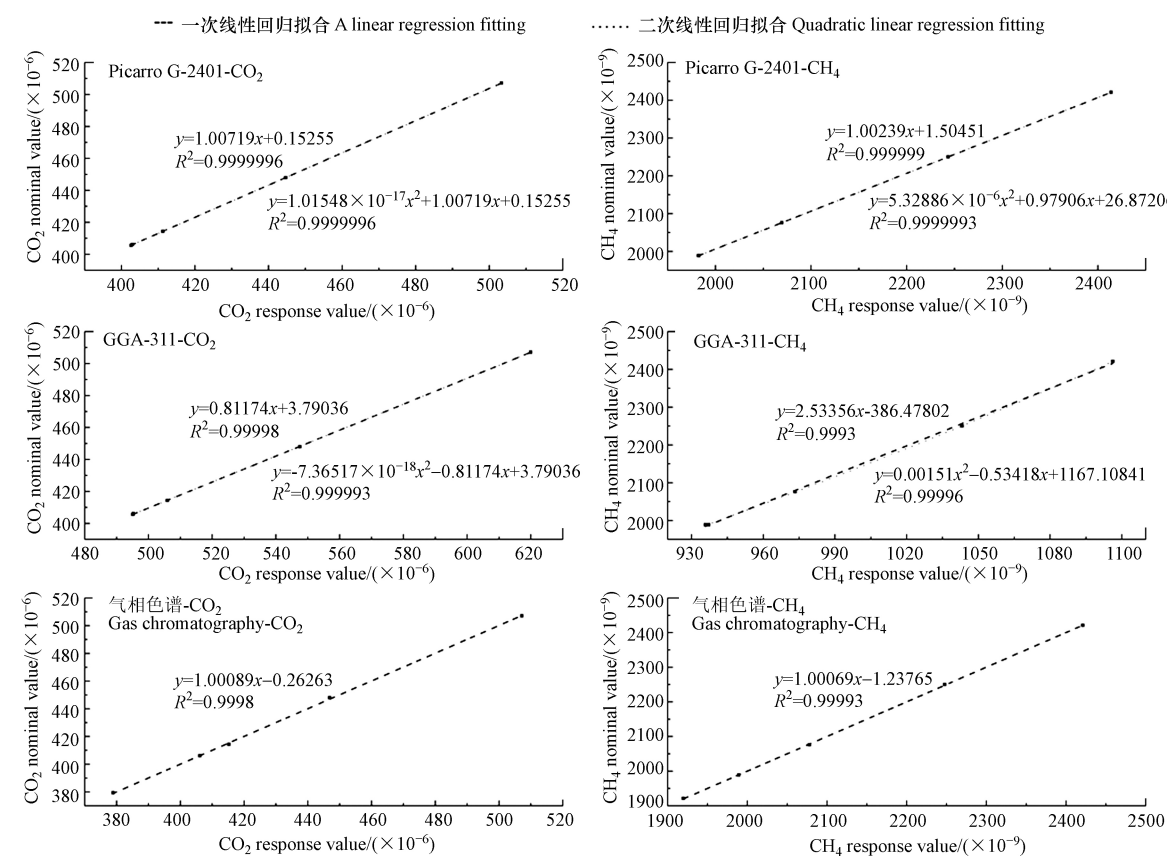


图 4 三台分析仪对标气响应值的拟合结果

Fig.4 The fitting regressions of the three analyzers' responses to the standard gases

进一步分析 3 台分析仪对标气响应的拟合残差^[33](Picarro G-2401 型分析仪和改进升级的“双通道气相色谱系统”对 CO₂ 和 CH₄ 进行一次线性拟合残差; GGA-311 型分析仪对 CO₂ 和 CH₄ 进行二次线性拟合残差). 如图 5 所示, Picarro G-2401 型分析仪对 CO₂ 物质的量比范围为 (405.63—507.11)×10⁻⁶ 标气的残差测定范围为 (−0.04—0.03)×10⁻⁶ 之内, 对 CH₄ 物质的量比为 (1988.7—2421.1)×10⁻⁹ 标气的残差测定范围为 (−0.1—0.2)×10⁻⁹ 之内, CO₂ 和 CH₄ 均在 WMO/GAW 规定的质控范围之内, 表明 Picarro G-2401 型分析仪对 5 瓶标气的 CO₂ 和 CH₄ 的测试结果有良好的线性响应^[34].

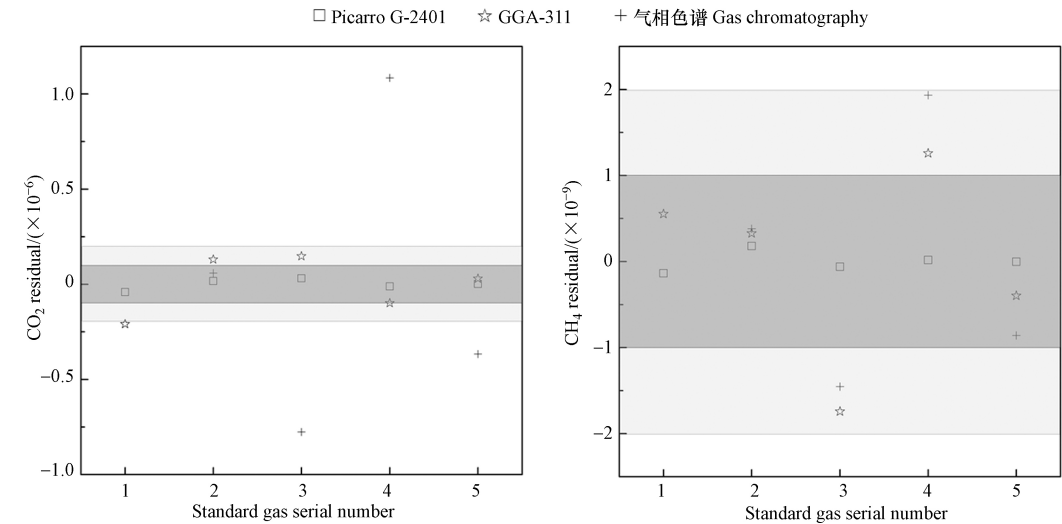


图 5 标气拟合残差情况

深灰色为 WMO/GAW 理想目标, 浅灰色为 WMO/GAW 扩展目标

Fig.5 Residuals of standard gases fitting. Light grey band indicates the comparability goals of WMO/GAW and grey band denotes the extended comparability goals of WMO/GAW.

GGA-311 型分析仪对 CO_2 物质的量比范围为 $(405.63\text{—}507.11)\times 10^{-6}$ 标气的残差测定范围为 $(-0.21\text{—}0.15)\times 10^{-6}$ 之内, 对 CH_4 物质的量比为 $(1988.7\text{—}2421.1)\times 10^{-9}$ 标气的残差测定范围为 $(-1.7\text{—}1.3)\times 10^{-9}$ 之内, CO_2 残差基本在 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准的扩展目标之内, 而 CH_4 残差均在 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准及其扩展目标之内, 表明 GGA-311 型分析仪对 5 瓶标气的 CO_2 和 CH_4 的测试结果也有良好的线性响应.

改进升级的“双通道气相色谱系统”测试标气②—⑤, 其中 CO_2 和 CH_4 的测试结果残差范围分别为 $(-0.76\text{—}1.08)\times 10^{-6}$ 和 $(-1.5\text{—}1.9)\times 10^{-9}$, CH_4 均在 WMO/GAW 规定的范围之内, 表明改进升级的“双通道气相色谱系统”对 4 瓶标气的 CH_4 的测试结果有良好的线性响应, 但针对 CO_2 而言, 因气相色谱系统通过镍转化炉将 CO_2 转化为 CH_4 , 且大气 CO_2 浓度比 CH_4 高约 200 倍, 因而在同一个 FID 检测器上, 难以获得较高的精度.

比较而言, GGA-311 型分析仪测试标气①—⑤的 CO_2 测试结果与 Picarro G-2401 型分析仪的测试结果的残差相近, 而改进升级的“双通道气相色谱系统”对标气 CO_2 测试结果残差与另 2 台分析仪 (Picarro G-2401 型分析仪和 GGA-311 型分析仪) 的结果差异较大. GGA-311 型分析仪测试标气①—⑤ CH_4 的测试结果与 Picarro G-2401 型分析仪的测试结果的残差存在一定差异, 而改进升级的“双通道气相色谱系统”对标气 CH_4 测试结果残差差于另 2 台分析仪. 总体而言, GGA-311 型分析仪可满足大气 CO_2 和 CH_4 的高精度连续在线观测^[23].

2.3 试运行比对测试

为测试和评估 Picarro G-2401 型分析仪和 GGA-311 型分析仪的实际观测性能, 本研究利用 2 台分析仪分别在实验室和青海瓦里关大气本底站两种环境条件下开展比对观测研究. 实验室比对测试期间, 利用 2 台分析仪依次测定不少于 30 min 的标气⑥和不少于 10 h 的环境空气. 根据响应值的校正结果, 对比评估 2 台分析仪的模拟观测性能. 如图 6a 所示, 由于 Picarro G-2401 型分析仪和 GGA-311 型分析仪响应时间和光腔体积差异等原因, 2 台分析仪对标气⑥的 CO_2 和 CH_4 测定结果存在系统偏差, 分别为 $(0.03\pm 0.1)\times 10^{-6}$ 和 $(-3.8\pm 0.6)\times 10^{-9}$.

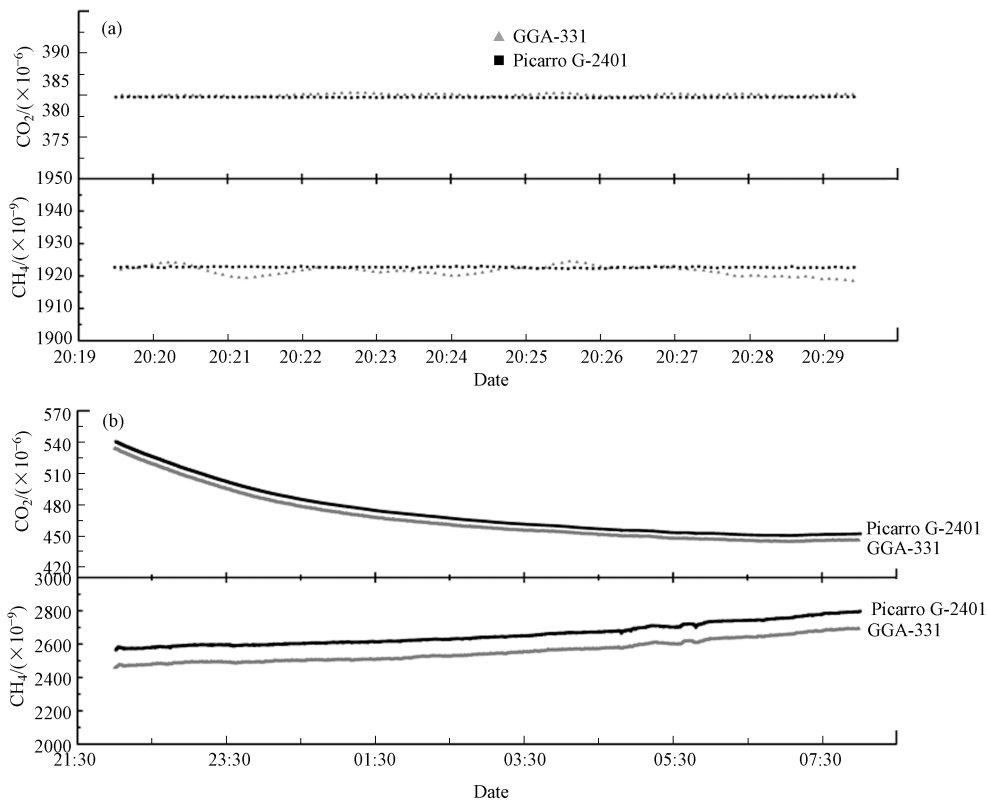


图 6 标气⑥(a)和实验室空气 (b) 的比对测试结果
Fig.6 Comparison test results of standard gas⑥(a) and laboratory air (b)

而对环境空气(图 6b)的同步测定则显示, 2 台分析仪对 CO_2 和 CH_4 测定结果总体趋势相近, 但系统偏差分别达 $(6.57 \pm 0.50) \times 10^{-6}$ 和 $(102.1 \pm 2.5) \times 10^{-9}$, 明显大于对标气中 CO_2 和 CH_4 测定结果的系统偏差. 结合 2 台分析仪对标气⑥和实验室空气的差异发现: 测试过程中, 实验室环境空气未进行除水处理, 而标气(底气为干洁空气)中几乎不含水汽($< 30 \times 10^{-6}$). 据文献报道, 水汽可通过稀释和光谱效应影响光增强技术分析仪的测定结果^[35-38]. 因此, 2 台分析仪对相同标气和实验室空气测定结果偏差幅度的不同, 主要原因可能是实验室空气中水汽导致的, 因为 Picarro 系统中已经内置水汽校正因子^[36], 而国产仪器尚未加入此参数. 由此也说明, 在利用近红外光学法对大气 CO_2 和 CH_4 进行分析时, 必须对气体进行严格干燥, 才能保证较好的分析精度.

2021 年 5—6 月, 利用 GGA-311 型分析仪和 Picarro G-2401 型分析仪在青海瓦里关站开展为期 1 周的比对测试. 另外需要说明的是由于 2 台分析仪响应时间不同(GGA-311 型分析仪: 约 6.25 s; Picarro G-2401 型分析仪: 2 s), 为了方便比较, 将每小时内的所有物质的量比做平均运算, 统一为小时平均值. 如图 7 所示, 2 台分析仪对瓦里关站大气 CO_2 物质的量比波动的测定结果基本一致, 而对 CH_4 物质的量比波动的测定结果存在细微误差. 统计显示, 2 套系统对 CO_2 和 CH_4 系统偏差范围在 $\pm 0.1 \times 10^{-6}$ 和 $\pm 2.0 \times 10^{-9}$ ^[2] 的观测结果占总数据量的 27.98% 和 47.62%; 范围在 $\pm 0.2 \times 10^{-6}$ 和 $\pm 4.0 \times 10^{-9}$ 的观测结果占总数据量的 51.79% 和 79.76%. 导致 2 台分析仪比对测定结果的细小差异, 尤其是大气 CO_2 和 CH_4 物质的量比剧烈波动时^[30], 主要也是因为两台仪器响应时间差异所致.

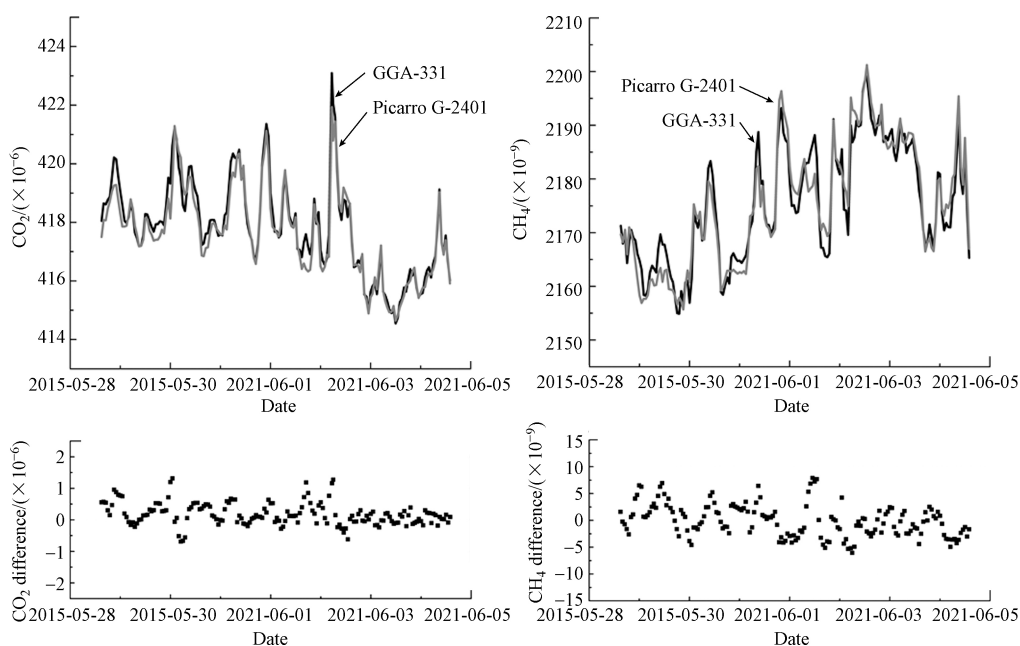


图 7 在青海瓦里关站比对结果

Fig.7 Parallel observation results by the two instruments at Qinghai Waliguan station

此外, 瓦里关站进气预处理系统配置超低温冷阱 ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), 可尽量减少待测空气样品中水汽 ($< 30 \times 10^{-6}$) 的影响. 2 台分析仪比对测试结果的系统偏差也远小于实验室环境空气比对测定结果的系统偏差, 因此进一步证实, 水汽对 GGA-311 型分析仪的 CO_2 和 CH_4 测定存在一定影响. 必要而严格的样气除水流程, 可大幅降低 2 台分析仪比对测定结果的系统偏差, 提高观测结果的可比性.

3 结论(Conclusion)

(1) GGA-311 型分析仪对 CO_2 和 CH_4 的精密度测定结果均值分别为 0.15×10^{-6} 和 1.2×10^{-9} , 满足 WMO/GAW 实验室间比对分析质控标准的扩展目标.

(2) 线性测试结果显示, GGA-311 型分析仪对 5 瓶不同物质的量比的 CO_2 和 CH_4 标气的响应值与标称值之间线性相关系数 (R^2) 分别为 0.999993 和 0.99996, 且二次线性拟合残差均在 WMO/GAW 实验

室间比对分析质控标准的扩展目标之内,表明 GGA-311 型分析仪具有良好的线性响应。

(3) 比对测试结果表明, GGA-311 型分析仪和 Picarro G-2401 分析仪对 CO_2 和 CH_4 测试结果的波动基本一致,但受 2 台分析仪系统响应等因素影响,导致不同程度的系统偏差,其中系统偏差处于 $\pm 0.20 \times 10^{-6}$ 和 $\pm 4.0 \times 10^{-9}$ 范围内的数据分别占总数据量的 51.79% 和 79.76%。整体而言, GGA-311 型分析仪满足大气 CO_2 和 CH_4 高精度连续观测需求。

致谢: 感谢青海瓦里关大气本底站业务人员的辛勤工作。

参考文献 (References)

- [1] HOFMANN D, BUTLER J, CONWAY T, et al. The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI)[R]. Agu general assembly, 2014.
- [2] WMO. Greenhouse Gas Bulletin: The state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2019[R]. 2020,
- [3] DANIEL J, SOLOMON S. On the climate forcing of carbon monoxide [J]. Journal of Glaciology and Geocrylogy, 1998, 103(D11): 13249-13260.
- [4] SATAR E, BERHANU T A, BRUNNER D, et al. Continuous $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{CO}$ measurements (2012—2014) at Beromünster tall tower station in Switzerland [J]. Biogeosciences, 2016, 13(9): 2623-2635.
- [5] TIEMOKO T D, RAMONET M, YOROBA F, et al. Analysis of the temporal variability of CO_2 , CH_4 and CO concentrations at Lamto, West Africa [J]. Tellus B:Chemical and Physical Meteorology, 2021, 73(1): 1-24.
- [6] YAZIDI A E, RAMONET M, CIAIS P, et al. Identification of spikes associated with local sources in continuous time series of atmospheric CO , CO_2 and CH_4 [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2018, 11(3): 1599-1614.
- [7] 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 (第 2 版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 55-90.
TANG J Y, ZHANG Y H, SHAO M. Atmospheric Environmental Chemistry (Version 2)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 55-90 (in Chinese).
- [8] KEELING C D. The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in the atmosphere [J]. Tellus, 1960, 12(2): 200-203.
- [9] KEELING C D, BACASTOW R B, BAINBRIDGE A E, et al. Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii [J]. Tellus, 1976, 28(6): 538-551.
- [10] CONIL S, HELLE J, LANGRENE L, et al. Continuous atmospheric CO_2 , CH_4 and CO measurements at the Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) station in France from 2011 to 2018 [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(6): 6361-6383.
- [11] CUNNOLD M D, STEELE P L, FRASER J P, et al. In situ measurements of atmospheric methane at GAGE/AGAGE sites during 1985-2000 and resulting source inferences [J]. Journal of Geophysical Research:Atmospheres, 2002, 107(D14): 1-20.
- [12] DERWENT R, RYALL D, MANNING A, et al. Continuous observations of carbon dioxide at Mace Head, Ireland from 1995 to 1999 and its net European ecosystem exchange [J]. Atmospheric environment, 2002, 36(17): 2799-2807.
- [13] ZHOU L X, LIU L X, ZHANG X C, et al. Preliminary results on network observation of greenhouse gases at China GAW station [J]. Journal of Applied Meteorological Science, 2008, 19(6): 641-645.
- [14] 方双喜, 周凌晞, 张芳, 等. 双通道气相色谱法观测本底大气中的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(1): 363-371.
FANG S X, ZHOU L X, ZHANG F, et al. Dual channel GC system for measuring background atmospheric CH_4 , CO , N_2O and SF_6 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 30(1): 363-371 (in Chinese).
- [15] CROSSON E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. Applied Physics B, 2008, 92: 403-408.
- [16] WELP L R, KEELING R E, WEISS R F, et al. Design and performance of a Nafion dryer for continuous operation at CO_2 and CH_4 air monitoring sites [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2013, 6(5): 1217-1226.
- [17] FANG S X, TANS P P, BO Y, et al. Study of atmospheric CO_2 and CH_4 at Longfengshan WMO/GAW regional station: the variations, trends, influence of local sources/sinks, and transport [J]. Science China Earth Sciences, 2017, 60: 1886-1895.
- [18] MAHESH P, SREENIVAS G, RAO P, et al. High-precision surface-level CO_2 and CH_4 using off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) over Shadnagar, India [J]. International Journal of Remote Sensing, 2015, 36(22): 5754-5765.
- [19] WANG J J, TIAN X, DONG Y, et al. High-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy implementing wavelength modulation and white noise perturbation [J]. Optics Letters, 2019, 44(22): 3298-3301.
- [20] 田兴, 曹渊, 王静静, 等. 基于离轴腔增强吸收光谱双组分 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ 高灵敏度探测研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(10): 3078-3083.
TIAN X, CAO Y, WANG J J, et al. High sensitivity detection of two-component $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$ based on off-axis cavity enhanced

- absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(10): 3078-3083 (in Chinese).
- [21] CHRISTIANSEN J R, OUTHWAITE J, SMUKLER S M. Comparison of CO₂, CH₄ and N₂O soil-atmosphere exchange measured in static chambers with cavity ring-down spectroscopy and gas chromatography [J]. *Agricultural and forest meteorology*, 2015, 211-212: 48-57.
- [22] 顾帅, 周凌晞, 刘立新, 等. 静态箱-气相色谱法CO₂和CH₄通量观测的质控方法研究 [J]. *气象*, 2010, 36(8): 87-101.
GU S, ZHOU L X, LIU L X, et al. Research of quality control measures in greenhouse gases flux observation using static closed chamber-GC technique [J]. *Meteorological Monthly*, 2010, 36(8): 87-101 (in Chinese).
- [23] ZHENG K Y, ZHENG C T, HE Q X, et al. Near-infrared acetylene sensor system using off-axis integrated-cavity output spectroscopy and two measurement schemes [J]. *Optics Express*, 2018, 26(20): 26205-26216.
- [24] WANG K Y, SHAO L G, CHEN J J, et al. A dual-laser sensor based on off-axis integrated cavity output spectroscopy and time-division multiplexing method [J]. *Sensors*, 2020, 20(21): 6192.
- [25] 臧昆鹏, 周凌晞, 方双喜, 等. 新型CO₂和CH₄混合标气标校流程及方法 [J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 511-516.
ZANG K P, ZHOU L X, FANG S X, et al. A new system for calibration and propagation of mixed CO₂ and CH₄ standards [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(2): 511-516 (in Chinese).
- [26] 周凌晞, 汤洁, 张晓春, 等. 气相色谱法观测本底大气中的甲烷和二氧化碳 [J]. *环境科学学报*, 1998, 18(2): 356-361.
ZHOU L X, TANG J, ZHANG X C, et al. In-situ gas chromatographic measurement of atmospheric methane and carbon dioxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18(2): 356-361 (in Chinese).
- [27] LIU S, FANG S X, LIU P, et al. Measurement report: Changing characteristics of atmospheric CH₄ in the Tibetan Plateau: records from 1994 to 2019 at the Mount Waliguan station [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(1): 393-413.
- [28] ZHANG F, ZHOU L X, NOVELLI P C, et al. Evaluation of in situ measurements of atmospheric carbon monoxide at Mount Waliguan, China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(11): 5195-5206.
- [29] 王剑琼, 薛丽梅, 张国庆, 等. 不同方法测量大气二氧化碳浓度的特征分析 [J]. *青海环境*, 2015, 25(2): 75-78.
WANG J Q, XUE L M, ZHANG G Q, et al. Analysis of characteristics of atmospheric carbon dioxide concentration measured by different methods [J]. *Journal of Qinghai Environment*, 2015, 25(2): 75-78 (in Chinese).
- [30] KWOK Y C, LAURENT O, GUERMI A, et al. Comprehensive laboratory and field testing of cavity ring-down spectroscopy analyzers measuring H₂O, CO₂, CH₄ and CO [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(9): 3867-3892.
- [31] ANNETTE F, CHRISTOPH G, HUILIN C, et al. The IAGOS-core greenhouse gas package: a measurement system for continuous airborne observations of CO₂, CH₄, H₂O and CO [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2015, 67(1): 1-19.
- [32] FLOWERS B A, POWERS H H, DUBEY M K, et al. Inter-comparison of two high-accuracy fast-response spectroscopic sensors of carbon dioxide: A case study [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(5): 991-997.
- [33] 崔俊富, 陈金伟, 崔伟. 残差在线性回归分析中的作用研究 [J]. *牡丹江大学学报*, 2020, 29(10): 84-88.
CUI J F, CHEN J W, CUI W. Research about residuals in linear regression analysis [J]. *Journal of Mudanjiang University*, 2020, 29(10): 84-88 (in Chinese).
- [34] MAHATA K, PANDAY A, SINGH A, et al. Seasonal and diurnal variations in methane and carbon dioxide in the Kathmandu Valley in the foothills of the central Himalayas [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 17(20): 12573-12596.
- [35] FANG S X, ZHOU L X, MASARIE K A, et al. Study of atmospheric CH₄ mole fractions at three WMO/GAW stations in China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(10): 4874-4886.
- [36] CHEN H J, WINDERLICH J, GERBIG C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(2): 375-386.
- [37] ZELLWEGER C, EMMENEGGER L, FIRDAUS M, et al. Assessment of recent advances in measurement techniques for atmospheric carbon dioxide and methane observations [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(9): 4737-4757.
- [38] MORGAN E J, LAVRIČ J V, SEIFERT T, et al. Continuous measurements of greenhouse gases and atmospheric oxygen at the Namib Desert Atmospheric Observatory [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(6): 2233-2250.