

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2019.04.006

国产傅立叶变换红外光谱温室气体在线监测仪及其在大气本底监测中的初步应用

张晓春¹, 宋庆利², 曹永³, 王鹏², 于大江², 王緬¹, 温民¹

(1 中国气象局气象探测中心, 北京 100081;

2 黑龙江龙凤山大气本底站, 黑龙江 五常 150200;

3 安徽蓝盾光电子股份有限公司, 安徽 铜陵 244000)

摘要: 傅立叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 技术在大气环境在线监测领域有着广泛的应用, 利用项目研制的基于傅立叶红外技术与 White 型多次反射池技术的国产 FTIR 系统, 在龙凤山本底站进行了实际大气 CH₄、CO、CO₂ 和 N₂O 的多组分在线测量, 并与本底站多年业务运行的 CRDS 和 GC 系统的观测结果进行了同步对比分析。结果表明, (1) 当前研制的 FTIR 原理样机的检出限较高, 可满足高浓度温室气体排放的在线监测要求。但在大气本底监测方面, 其与 WMO-GAW 的要求尚有一定差距, 在检测能力 (光能衰减、有效光程、波长校准、测量腔室等)、分析精度、不确定度以及系统稳定性等方面仍有较大的提升空间。(2) FTIR 系统与 CRDS 和 GC 系统对大气 CH₄、CO 观测的一致性变化趋势和相关性较好, CO₂ 和 N₂O 的一致性趋势不很理想, 这与观测系统的原理、分析技术、样品处理以及数据处理方法等有关。

关键词: 傅立叶变换红外光谱; 温室气体; 大气本底; 监测

中图分类号: P413

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2019)04-0279-010

Domestic *in-situ* Analyzer of Greenhouse Gases with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Primary Application in Atmospheric Background Observation

ZHANG Xiaochun¹, SONG Qingli², CAO Yong³, WANG Peng²,
YU Dajiang², WANG Mian¹, WEN Min¹

(1 Meteorological Observation Center of CMA, Beijing 100081, China;

2 Heilongjiang Longfengshan Regional GAW Station, Wuchang 150200, China;

3 Anhui Landun Photoelectron Co. LTD., Tongling 244000, China)

基金项目: National Key Scientific Instrument and Equipment Development Project(国家重大科学仪器设备开发专项, 2013YQ220643), China Special Fund for Meteorological Research in the Public Interest(公益性行业(气象)科研专项, GYHY201206037), China Meteorological Administration Climate Change Project(中国气象局气候变化专项, CCSP201335)

作者简介: 张晓春 (1968 -), 男, 天津人, 正高级工程师, 主要从事大气成分观测技术研究与应用工作。

E-mail: xczhang@cma.gov.cn

收稿日期: 2018-01-04; **修改日期:** 2018-04-16

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique is widely used in the field of atmospheric environment observation. A *in-situ* FTIR analyzer system based on the combination of the technology of Fourier infrared spectrum and White type multiple reflection cell was used to measure the multi-species of CH₄, CO, CO₂ and N₂O in the field of Longfengshan background GAW station, Heilongjiang, China, and its comparison with the CRDS and GC system was also carried out concurrently. The results show that, (1) the detection limit of FTIR principle prototype is a higher than that of design, which can satisfy the *in-situ* observation of high concentration of greenhouse gas emissions. However, there was still a certain gap between the system and the requirement of the WMO-GAW atmospheric background observation, which means that the domestic FTIR principle prototype has room for improvement in the detection ability (such as light energy attenuation, efficient optical path, the wavelength calibration and measurement chamber, etc.), the analysis precision, uncertainty, and the system stability, etc. (2) By comparison with CRDS and GC system, it was shown that there were a higher agreement on the trend consistency and correlation of CH₄ and CO, although the trend consistency of CO₂ and N₂O was not very ideal, which indicates that the performance of the analyzer system might be relative to the observation system, such as original principle, analysis and detect technology, ambient sample processing, data processing and so on.

Key words: Fourier transform infrared spectroscopy; greenhouse gases; atmosphere background; monitoring

1 引言

工业革命以来,人类生产和社会活动使大气中温室气体浓度不断增加,给全球气候带来显著影响^[1-4];全球变暖对地球环境、自然资源,特别是水资源、食物生产和生态环境等也有着重大影响,使人类的生存和发展面临巨大挑战^[5-8]。联合国政府间气候变化专门委员会(Intergovernmental panel on climate change, IPCC)第一工作组(Working group I, WGI)第五次评估报告(Fifth assessment report, AR5)指出,人类使用化石燃料和土地利用变化是温室气体浓度上升的主要原因,二氧化碳、甲烷等温室气体浓度已上升到过去80万年来的最高水平^[9-10]。为应对和减缓全球气候变化,有关温室气体排放与控制等问题,不仅得到了国际科学界的高度重视,也引起了各国政府和公众的关注^[11-17]。

在温室气体浓度在线监测方法中,传统的大气二氧化碳浓度的监测方法是非色散红外(Non-dispersive infrared, NDIR)气体吸收法和配有氢火焰离子化检测器的气相色谱法(Gas chromatography-flame ionization detector, GC-FID),大气甲烷浓度的监测方法是气相色谱法^[18-22]。近年来,随着科学技术的进步,基于可调谐半导体激光光谱(Tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)、光腔衰荡光谱(Cavity ring-down spectroscopy, CRDS)、离轴积分腔输出光谱(Off-axis integrated cavity output spectroscopy, OA-ICOS)以及傅立叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)等光谱技术的仪器设备也逐渐应用于温室气体浓度的在线测量^[23-26]。相比较而言,观测仪器辅以合适的样气选择-进样处理与控制系统或模块,可基本满足温室气体浓度监测的要求;但各方法和观测系统也有一些不足之处,如:NDIR观测系统易受水汽吸收影响,系统漂移较大,需频繁进行漂移订证;GC-FID观测系统的操作较为繁杂、系统维护工作量较大,实时性和数据的时间分辨率不高;CRDS、ICOS等观测系统的精度较高、响应快,是目前大气二氧化碳、甲烷等温室气体浓度观测的主要方法,但尚未有国产仪器在业务上使用,在仪器发生故障时维护检修成本高、周期较长;而基于FTIR方法的温室气体浓度观测设备,具有测定时间短、信噪比和光谱分辨率高、灵敏度高等优点,近年来逐渐应用于大气环境监测领域^[27-28]。

为加强我国温室气体浓度的监测能力,提高温室气体监测的技术水平,在国家重大科学仪器设备开发

专项的支持下, 安徽蓝盾光电子股份有限公司、中国科学院安徽光学精密机械研究所等单位的科研人员成功研发了具有自主知识产权的高精度、多组分温室气体监测的高性能傅立叶变换红外光谱分析仪器。本文利用项目研制的 FTIR 观测仪器在黑龙江龙凤山区域大气本底站进行了实际大气 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 浓度的观测实验, 并与本底站现行业务使用的 CRDS 法观测的 CO_2 、 CO 、 CH_4 和 GC 法观测的 N_2O 等结果进行了同步比对和分析, 得到的观测结果可为国产 FTIR 仪器的性能改进、以及进一步的应用推广等提供基础和参考依据。

2 国产 FTIR 系统的原理及组成

FTIR 光谱仪的基本工作原理是: 由光源发射出一束红外光进入干涉仪后被分束器分为两束, 一束经透射到达动镜, 另一束经反射到达定镜; 两束光分别经定镜和动镜反射到达分束器, 每束光再经分束器的反射和透射, 一部分返回光源, 一部分到达样品池。这时, 经过样品池到达检测器的光有两束, 并且这两束光相干叠加。随着动镜的移动, 两束光之间的光程差会发生改变, 从而产生干涉并得到干涉图, 然后再通过傅立叶变换对信号进行处理, 最终得到样品的吸收光谱^[29-32]。

实验采用的是中国科学院安徽光学精密机械研究所研制的动态自准直型 FTIR 光谱仪, 它主要由光源(发出稳定、高强度连续波长的红外光)、干涉仪(将复色光变为干涉光)、检测器(检测光电信号)以及计算机、光谱分析软件等部分组成(见图 1)。

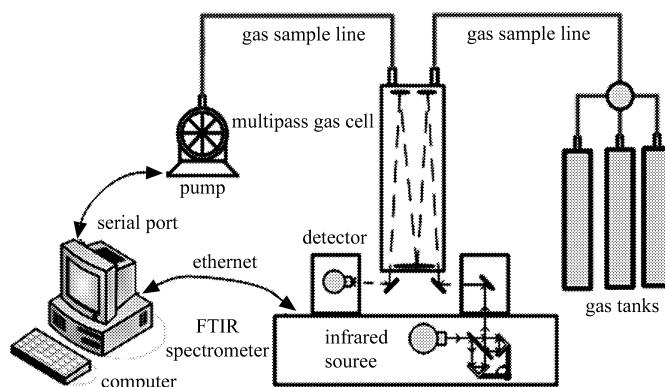


图 1 温室气体傅立叶红外分析仪设备框图

Fig.1 Schematic diagram of FTIR flus gas detection system

FTIR 光谱仪的光源为 SiC 棒, 恒温控制在 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 避免了光源因受到环境温度变化影响而产生光谱漂移; 干涉仪采用动态自准直迈克尔逊 (Michelson) 结构, 由两个互成 90° 的平面镜 (动镜和定镜) 以及一个分束器 (具有半透明性质) 等构成, 是 FTIR 的核心部件; 探测器为 MCT 液氮制冷探测器; 测量系统中采样部分是一个光程达到 64 m 的怀特型多次反射池。FTIR 系统的光谱响应范围为 $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 、分辨率为 1 cm^{-1} 、信噪比为 $50000:1$, 在计算机控制下, 光谱仪可自动采集空气样品并检测大气中 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 N_2O 等气体组分的浓度。

3 实验场所和观测仪器

3.1 实验场所

龙凤山大气本底站 ($127^\circ 36'\text{E}$, $44^\circ 44'\text{N}$, 海拔 330.5 m) 位于黑龙江省五常市东南方向的龙凤山山顶, 是世界气象组织 / 全球大气观测网 (WMO/GAW) 的区域大气本底站之一, 也是我国 4 个国家大气成分本

底野外观测研究站之一。龙凤山本底站的东南方向是龙凤山水库, 西北方向与五常市的直线距离约为 40 km, 北西北方向直线距离 175 km 为哈尔滨市, 西南方向直线距离 200 km 为长春市。龙凤山属长白山张广才岭余脉, 主要地貌类型为低山丘陵; 西面和北面的农业区主要种植水稻、玉米等作物; 南面和东面广大地区是森林覆盖。站址周边 30 km 范围内无工业区, 是开展区域大气本底观测的理想场所。

3.2 温室气体在线观测设备

龙凤山本底站温室气体在线观测系统主要是 CRDS 观测系统和 GC 观测系统。仪器设备安装于具有温度控制的观测室内, 温室气体观测的空气采样管路安装于专用的大气采样塔上, 进气口高度为 80 m, 进气口处具有防尘、防虫过滤设施。空气由空气泵抽入, 经低温冷阱去除水汽。样气(空气和标准气体等)经压力、温度平衡后, 在样品选择阀控制下, 按设定顺序分别进入 CRDS 和 GC 测量系统。

CRDS 观测系统的核心分析仪器是美国 Picarro 仪器公司生产的 G2401 型高精度 CO_2 、 CH_4 和 CO 分析仪, 其工作原理是: 一束单波长激光进入光腔后, 光束在腔镜之间来回反射振荡(有效光程可达 20 km); 当切断光源后, 其能量将会随时间而衰减, 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)的吸收等有关。对于给定的光腔, 其自身损耗为常量, 光能量的衰减与被测组分含量有关, 因而可对被测组分进行定量^[33-34]。

GC 观测系统为配有氢火焰离子化检测器(Flame ionization detector, FID)和电子捕获检测器(Electron capture detector, ECD)的 Agilent 7890A 双通道气相色谱系统, 利用色谱柱内填充的吸附剂对不同样品组分吸附能力不同的原理, 对大气 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 等组分进行分离和测量, FID 检测器用于 CH_4 和 CO 的检测, ECD 检测器则用于 SF_6 和 N_2O 的检测, 具体测量方法可参见有关研究^[22]。

用于实验的国产 FTIR 系统的原理组成等如前文所述。

3.3 实验数据及处理方法

实际大气测量的实验于 2017 年 10 月 15~23 日在龙凤山本底站进行。其中, 国产 FTIR 观测系统测量数据的时间分辨率平均为 13 min; CRDS 观测系统为高层空气(80 m 高度)、低层空气(30 m 高度)以及标气切换运行, 高、低层空气通道每 5 min 切换一次, 标气每 6 h 测量一次, 每次时长 5 min, 数据频率约为 3 s, 浓度数据取 5 min 内后 2 min 数据进行平均计算; GC 观测系统为空气(低层空气或高层空气)、标气(工作标气或目标气)交替切换进样的测量方式, 每个样品的分析周期为 10 min, 同一高度处空气数据频次约为 40 min。

为客观、真实地反映国产 FTIR 光谱仪器在实际大气测量过程中的表现, FTIR 选用的是原始观测数据, CRDS 系统和 GC 系统为经标气浓度订证后的数据, 剔除明显异常的离群数据。鉴于三种仪器观测的数据频次不同, 选取 FTIR 与 CRDS 系统观测数据时间差小于 4 min、FTIR 与 GC 系统观测时间差小于 5 min 的数据作为同步观测数据进行分析。

4 实验结果与讨论

4.1 检出限

检出限是分析仪器的一项重要指标, 利用国产 FTIR 系统的原理样机进行了检出限的测试, 有关结果如表 1 所示。可以看出, 国产 FTIR 系统对于 CH_4 、 CO_2 、 N_2O 、 CO 浓度测量的检出限分别为 $10.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $5.8 \text{mg}/\text{m}^3$ 、 $14.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.02 \text{mg}/\text{m}^3$, 略高于设计检出限。

从表 1 还可看出, 各光谱数据的振荡和波动性较大, 这表明系统的稳定性、温控等抗干扰性能等尚有待于进一步的提高。而根据 WMO/GAW 的推荐, CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 本底浓度测量的可比性要求分别为 $0.1 \times 10^{-6} \text{mol}/\text{mol}$ 、 $2 \times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol}$ 、 $2 \times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol}$ 和 $0.1 \times 10^{-9} \text{mol}/\text{mol}$ (WMO/GAW 报告

No.194^[35]), 显然, 当前 FTIR 原理样机的检测限水平较高, 可满足高浓度温室气体排放的监测要求, 在大气本底监测方面距 WMO-GAW 的要求尚有一定差距。

4.2 实际大气测试结果

鉴于龙凤山本底站具有较好的区域大气代表性, 温室气体等浓度相对较低、变化幅度小, 对温室气体监测仪器的精度、稳定性等均有较高的要求。在龙凤山本底站对 FTIR 系统进行实际大气测量对于全面了解 FTIR 系统的性能等具有重要意义。

表 1 国产 FTIR 系统原理样机 CH₄、CO₂、N₂O、CO 检出限测试结果

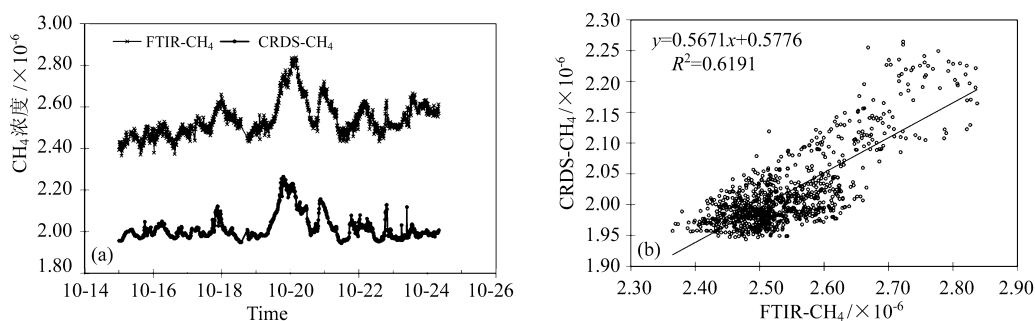
Table 1 Test results of CH₄, CO₂, N₂O and CO detection limits for domestic FTIR system prototype

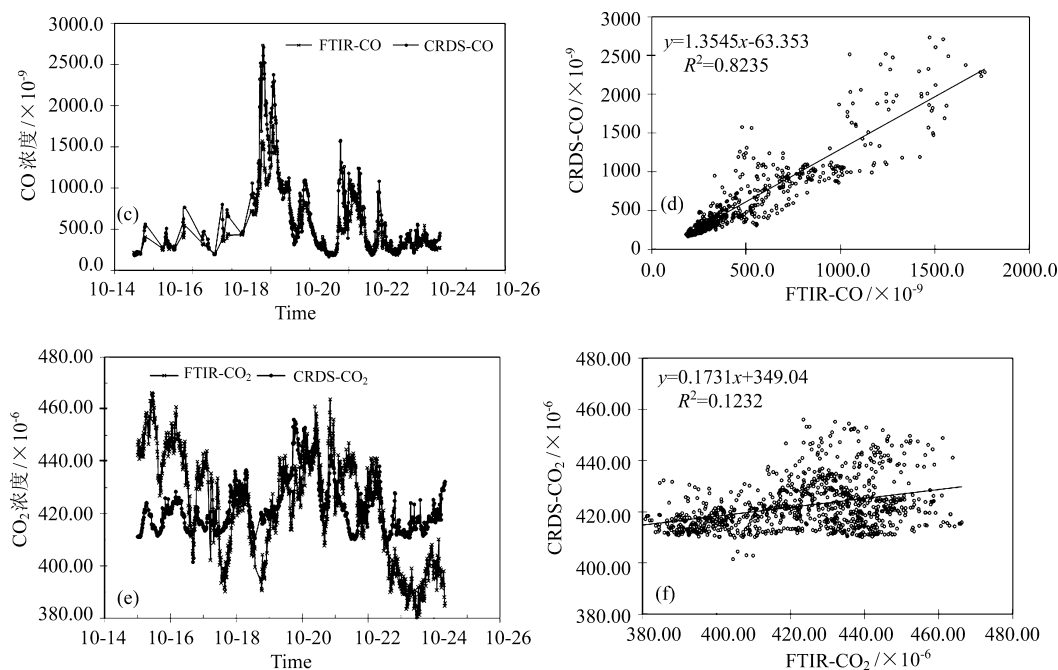
光谱序号	CH ₄ ($\times 10^{-6}$)	CO ₂ ($\times 10^{-6}$)	N ₂ O($\times 10^{-9}$)	CO($\times 10^{-6}$)
1	-0.00240	1.33362	4.37059	0.00897
2	0.00709	1.25157	1.83531	0.00881
3	-0.00216	1.40979	1.91579	0.00358
4	0.00481	-0.01869	0.61898	0.01058
5	-0.00957	1.97200	2.06068	0.00519
6	-0.00363	1.20334	0.06722	-0.00394
7	-0.00053	0.22257	2.91945	0.00128
8	-0.00055	-0.44472	-3.52897	-0.00076
9	-0.00084	2.06208	4.66927	0.00258
10	0.00430	-0.92852	-1.58618	-0.00561
11	-0.00548	0.80812	1.77824	-0.00017
标准偏差	0.00481	0.97622	2.41759	0.00530
检测限 ($\times 10^{-6}$)	0.01443	2.92866	7.25277	0.01590
检测限 (质量浓度)	10.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5.8 mg/m^3	14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.02 mg/m^3

对 FTIR 系统与 CRDS 系统 (CH₄、CO 和 CO₂)、FTIR 系统与 GC 系统 (CH₄、CO 和 N₂O) 在龙凤山本底站进行实际大气测量的结果进行了趋势和相关分析 (见图 2 和图 3)。

从图 2 可以看出, FTIR 系统与 CRDS 系统观测的 CH₄ 和 CO 具有较好的一致性变化趋势, 其中 CO 观测结果的相关性最高, R^2 系数达到 0.82, CH₄ 观测结果的 R^2 系数超过 0.6; 而 CO₂ 观测结果的趋势一致性不是很理想, R^2 系数较低。

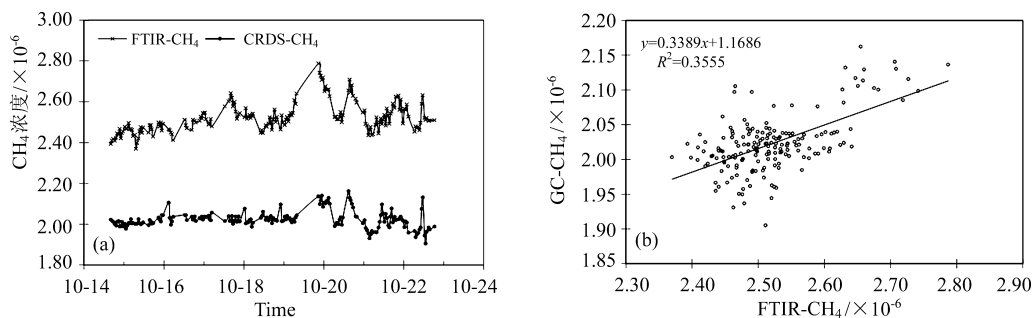
从图 3 的结果可以看出, FTIR 系统与 GC 系统观测的 CH₄ 和 CO 具有较好的一致性变化趋势, CO 观测结果的 R^2 系数为 0.49, CH₄ 观测结果的 R^2 系数为 0.36; 而 N₂O 观测结果的趋势一致性不是很理想, R^2 系数仅为 0.03。



图 2 FTIR 系统与 CRDS 系统观测的 CH_4 、 CO 、 CO_2 数据对比分析Fig.2 Comparison of CH_4 , CO and CO_2 by FTIR and CRDS

从上述对比分析可以看出,不同的观测系统,由于测量原量、分析方法、样品处理以及数据处理方法等的不同,对相互间测量结果的一致性和相关性也有一定的影响。CRDS 系统为实时连续测量,3 s 即可给出一组测量结果,光束在测量腔室内反射振荡的有效光程可达 20 km,表现出了较为优异的检测性能;而 GC 系统则为离散进样分析,数据频次较低,不能完全与其他观测系统一样进行同步测量分析,观测结果易受分析条件、温度控制、色谱柱分离、色谱峰型以及信号干扰、检测器非线性等因素的影响。相比较而言,国产 FTIR 系统以其多组分测量、信噪比和灵敏度高特性在大气 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 浓度在线监测方面具有一定的优势。

国内外一些学者也曾将 FTIR 系统用于大气本底监测的实验和与其他观测仪器的对比分析,如 Griffith 等在澳大利亚 Cape Grim ($40^\circ 68'S$, $144^\circ 68'E$) 全球大气本底站对 FTIR 系统进行了测试,并与 LOFLO 系统(非色散红外观测系统)等进行对比分析,结果表明 FTIR 系统可达到大气本底监测的要求^[36-37]; Elser 等的研究表明 FTIR 在洁净大气条件下也能得到较好的测量精度^[38]; Hammer 等对多组分 FTIR 在线测量系统性能进行了较长时间的连续测试和评估,认为每周进行一次校准可达到 WMO-GAW 的测量要求^[39]。夏玲君等^[25]的研究表明采用商用 FTIR 主机与自动进样模块、标气模块等集成的改进的 FTIR 在线观测系统,利用可溯源至国际标准的工作标气进行浓度计算,其结果能够满足大气 WMO-GAW 提出的 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 的在线观测需求。可见,就大气本底监测应用而言,国产 FTIR 系统在检测能



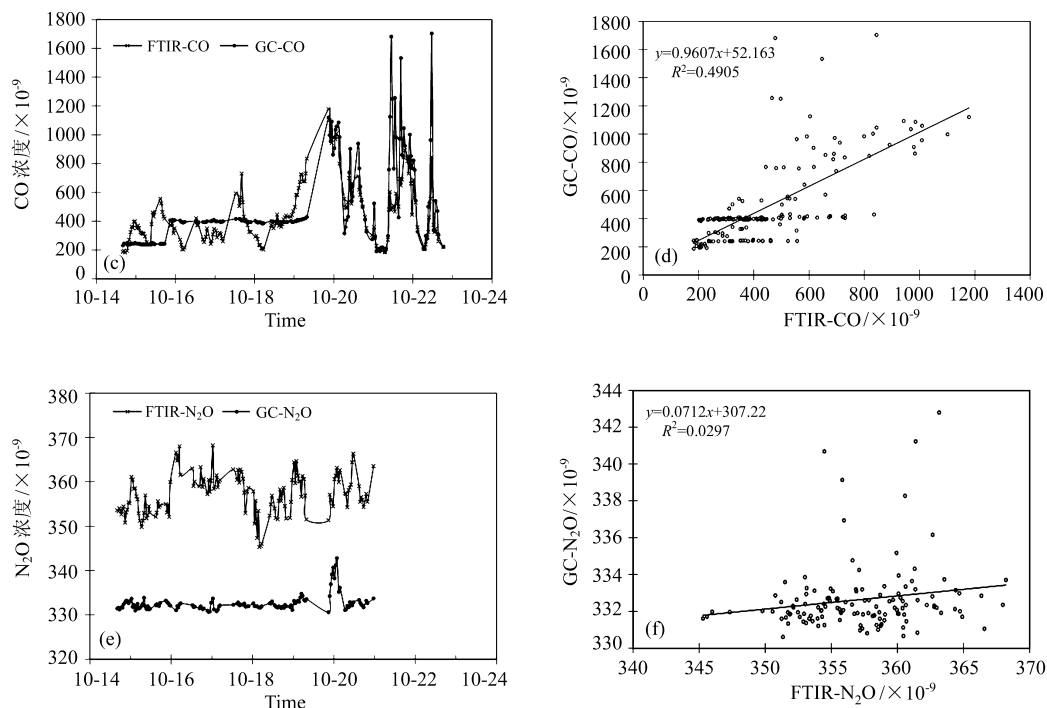


图 3 FTIR 系统与 GC 系统观测的 CH_4 、 CO 、 N_2O 数据对比分析

Fig.3 The comparison of CH_4 , CO and N_2O by FTIR and GC

力(光能衰减、光程、波长校准、测量腔室等)、分析精度、不确定度以及系统稳定性等方面仍有较大的提升空间。

5 结 论

傅立叶变换红外光谱技术在大气环境在线监测领域有着较大的优势,介绍了基于 FTIR 技术的国产温室气体在线监测系统,在黑龙江龙凤山区域大气本底站进行了实际大气 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 浓度的 FTIR 系统的观测实验,并与本底站现行业务使用的 CRDS 系统和 GC 系统的观测结果进行了对比和分析,有关结论如下:

(1) 当前研制的 FTIR 原理样机的检测限水平较高,可满足高浓度温室气体排放的监测要求。在大气本底监测方面,与 WMO-GAW 的要求尚有一定差距,在检测能力(光能衰减、有效光程、波长校准、测量腔室等)、分析精度、不确定度以及系统稳定性等方面仍有较大的提升空间。

(2) FTIR 系统与 CRDS 系统观测结果的对比分析表明, CH_4 和 CO 结果间具有较好的一致性变化趋势和相关性, CO 、 CH_4 观测结果相关分析的 R^2 系数分别为 0.82 和 0.6;两个系统 CO_2 观测结果的趋势一致性不是很理想, R^2 系数较低。

(3) FTIR 系统与 GC 系统观测结果的对比分析表明,尽管 GC 系统为离散进样分析方法,数据频次较低,但二者的 CH_4 和 CO 结果间仍具有较好的一致性变化趋势, CO 和 CH_4 观测结果相关分析的 R^2 系数分别为 0.49 和 0.36;两个系统 N_2O 观测结果的趋势一致性较差。

(4) FTIR 系统与 CRDS、GC 系统观测结果间的差异性,与不同观测的测量原理、分析方法、样品处理以及数据处理方法等有一定关系。

致谢:感谢黑龙江龙凤大气本底站全体观测人员为本次对比实验提供的支持和帮助。感谢中国科学院

安徽光学精密机械研究所徐亮研究员对本文的帮助。

参考文献：

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change* [M]. 2nd ed. USA: John Wiley & Sons Inc, 2006: 1026-1053.
- [2] Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. *Atmospheric Environmental Chemistry* [M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2006: 528-532(in Chinese).
唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学 [M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 528-532.
- [3] Ding Yihui. *Climate Change* [M]. Beijing: China Meteorological Press, 2010: 2-7(in Chinese).
丁一汇. 气候变化 [M]. 北京: 气象出版社, 2010: 2-7.
- [4] Wigley T M L. The Climate Change Commitment [J]. *Science*, 2005, **307**(5716): 1766-1769.
- [5] Keeling C D, Whorf T P, Wahlen M, et al. Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980 [J]. *Nature*, 1995, **375**(6533): 666-670.
- [6] Barnola J M, Raynaud D, Korotkevich Y S, et al. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂ [J]. *Nature*, 1987, **329**: 408-414.
- [7] Wang Mingxing, Zeng Qingcun. Carbon dioxide in the atmospherea review [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 1986, **10**(2): 212-219(in Chinese).
王明星, 曾庆存. 大气中的二氧化碳含量 [J]. 大气科学, 1986, **10**(2): 212-219.
- [8] Ramanathan V, Cicerone R J, Kiehl J T, et al. Trace gas trends and their potential role in climate change [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1985, **90**: 5547-5566.
- [9] Shen Yongping, Wang Guoya. Key findings and assessment results of IPCC WGI fifth assessment report [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 2013, **35**(5): 1068-1076(in Chinese).
沈永平, 王国亚. IPCC 第一工作组第五次评估报告对全球气候变化认知的最新科学要点 [J]. 冰川冻土, 2013, **35**(5): 1068-1076.
- [10] Stocker T F, Qin D, et al. *IPCC, 2103: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [M]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp. 2013: 11-14.
- [11] Qin Tianbao. The “Bottom-up” approach in the Paris Agreement and its enlightenment [J]. *Chinese Review of International Law*, 2016(3): 64-76(in Chinese).
秦天宝. 论《巴黎协定》中“自下而上”机制及启示 [J]. 国际法研究, 2016(3): 64-76.
- [12] Wang Shaowu, Luo Yong, Zhao Zongci, et al. Struggle for amelioration of global warming [J]. *Progressus Inquisitiones De Mutatione Climatis*, 2013, **9**(1): 61-66(in Chinese).
王绍武, 罗勇, 赵宗慈, 等. 为减缓全球变暖而奋斗 [J]. 气候变化研究进展, 2013, **9**(1): 61-66.
- [13] Wei Yiming, Fan Ying, Wang Yi, et al. Suggestions and solutions to carbon emissions in China [J]. *Advances in Climate Change Research*, 2006, **2**(1): 15-20(in Chinese).
魏一鸣, 范英, 王毅, 等. 关于我国碳排放问题的若干对策与建议 [J]. 气候变化研究进展, 2006, **2**(1): 15-20.
- [14] Wen Yupu, Shao Zhiqing, Xu XiaoBin, et al. Preliminary study of atmospheric CO₂ variations at Mt. Waliguan [J]. *China Environmental Science*, 1993, **13**(6): 420-424(in Chinese).
温玉璞, 邵志清, 徐晓斌, 等. 青海瓦里关大气二氧化碳本底浓度变化规律的观测研究 [J]. 中国环境科学, 1993, **13**(6): 420-424.

- [15] Zhou lingxi, Zhang Xiaochun, Hao Qingju, *et al.* Study of the background greenhouse gas observation [J]. *Advances in Climate Change Research*, 2006, **2**(2): 63-67(in Chinese).
周凌晞, 张晓春, 郝庆菊, 等. 温室气体本底观测研究 [J]. 气候变化研究进展, 2006, **2**(2): 63-67.
- [16] Liu Lixin, Zhou Lingxi, Zhang Xiaochun, *et al.* The characteristics of atmospheric CO₂ concentration variation of four national background stations in China [J]. *Science in China: Series D Earth Sciences*, 2009, **39**(2): 222-228(in Chinese).
刘立新, 周凌晞, 张晓春, 等. 我国4个国家级本底站大气CO₂浓度变化特征 [J]. 中国科学D辑: 地球科学, 2009, **39**(2): 222-228.
- [17] Jia Xiaofang, Zhang Xiaochun, Zhao Yanan, *et al.* Comparative analysis of CO₂ background concentration between China mainland and neighboring countries and regions [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2017, **12**(2): 120-127(in Chinese).
贾小芳, 张晓春, 赵亚南, 等. 我国与周边国家和地区的CO₂本底浓度对比分析 [J]. 大气与环境光学学报, 2017, **12**(2): 120-127.
- [18] World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch. Global Atmosphere Watch Guide [R]. GAW Report No. 86 (WMO/ TD No.553). Geneva. 1993.
- [19] Komhyr W D, Waterman L S, Taylor W R. Semiautomatic non-dispersive infrared analyzer apparatus for CO₂ air sample analysis [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1983, **88**(C2): 1315-1322.
- [20] Zhang Xiaochun. The gas-chromatograph observation of atmosphere CO₂ and CH₄ background concentration [J]. *Qinghai Meteorology*, 1995(1): 13-19(in Chinese).
张晓春. 大气二氧化碳和甲烷本底浓度的气相色谱监测 [J]. 青海气象, 1995(1): 13-19.
- [21] Zhang Xiaochun, Zhao Yucheng, Nie Hong, *et al.* New NDIR observation system of atmosphere CO₂ background concentration and analysis of measurement [J]. *Qinghai Environmental*, 1998, **8**(4): 149-152(in Chinese).
张晓春, 赵玉成, 倪虹, 等. 新型大气二氧化碳本底浓度红外监测系统及其测量结果的分析 [J]. 青海环境, 1998, **8**(4): 149-152.
- [22] Fang Shuangxi, Zhou Lingxi, Zhang Fang, *et al.* Dual channel GC system for measuring background atmospheric CH₄, CO, N₂O and SF₆ [J]. *Acta Scientiae Circum Stantiae*, 2010, **30**(1): 52-59(in Chinese).
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CH₄、CO、N₂O、SF₆ [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(1): 52-59.
- [23] Fang Shuangxi, Zhou Lingxi, Zang Kunpeng, *et al.* Measurement of atmospheric CO₂ mixing ratio by cavity ring-down spectroscopy (CRDS) at the 4 background stations in China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, **31**(3): 624-629(in Chinese).
方双喜, 周凌晞, 臧昆鹏, 等. 光腔衰荡光谱(CRDS)法观测我国4个本底站大气CO₂ [J]. 环境科学学报, 2011, **31**(3): 624-629.
- [24] Liu Yingming, Wang Jian, Yu Dahai, *et al.* Review of integrated cavity output spectroscopy technology and its application [J]. *Optical Instruments*, 2009, **31**(5): 87-91(in Chinese).
刘英明, 王健, 俞大海, 等. 积分腔输出光谱技术及其应用综述 [J]. 光学仪器, 2009, **31**(5): 87-91.
- [25] Xia Lingjun, Liu Lixin, Zhou Lingxi, *et al.* Study on the in-situ measurement of greenhouse gas by an improved FTIR [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(11): 4159-4164(in Chinese).
夏玲君, 刘立新, 周凌晞, 等. 改进的大气CO₂、CH₄、N₂O、CO在线观测FTIR系统 [J]. 环境科学, 2013, **34**(11): 4159-4164.
- [26] Xu Liang, Liu Jianguo, Gao Minguang, *et al.* Monitoring and analysis of CO₂ and CH₄ using long path FTIR spectroscopy over Beijing [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(5): 889-891(in Chinese).

- 徐 亮, 刘建国, 高闽光, 等. FTIR 监测北京地区 CO₂ 和 CH₄ 及其变化分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(5): 889-891.
- [27] Han Xiangyu, Lu Zhaofang. Greenhouse effect and greenhouse gases monitoring [J]. *Analytical Instrumentation*, 2011(6): 72-74(in Chinese).
- 韩香玉, 卢照方. 温室效应和温室气体监测 [J]. 分析仪器, 2011(6): 72-74.
- [28] Wang Wei, Liu Bing, Li Jianjun, et al. Progress on in-situ monitoring methods of atmospheric greenhouse gases [J]. *Environmental Engineering*, 2015(6): 125-128(in Chinese).
- 汪 巍, 刘 冰, 李健军, 等. 大气温室气体浓度在线监测方法研究进展 [J]. 环境工程, 2015(6): 125-128.
- [29] W.H. Steel. Interferometers without Collimation for Fourier spectroscopy [J]. *Journal of The Optical Society of America*, 1964, **54**(2):151-156
- [30] Wang Mingzhi. The basic principle and its application of FTIR [J]. *Technology Wind*, 2014(6): 112-113(in Chinese).
- 王明智. 傅立叶红外光谱仪 (FTIR) 的基本原理及其应用 [J]. 科技风, 2014(6): 112-113.
- [31] Zhu Jun, Liu Wenqing, Liu Jianguo, et al. Quantitative gas analysis using Fourier transform infrared spectroscopy method [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2007, **28**(1): 80-84(in Chinese).
- 朱 军, 刘文清, 刘建国, 等. 傅里叶变换红外光谱学方法用于气体定量分析 [J]. 仪器仪表学报, 2007, **28**(1): 80-84.
- [32] Xu Liang, Liu Jianguo, Gao Minguang, et al. Application of long open path FTIR system in ambient air monitoring [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, **27**(3): 448-451(in Chinese).
- 徐 亮, 刘建国, 高闽光, 等. 开放式长光程傅里叶变换红外光谱系统对环境气体分析中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, **27**(3): 448-451.
- [33] Zhou Lingxi, Xia Lingjun, Zang Kunpen, et al. Cavity ring-down spectroscopy system for measurement of atmospheric carbon dioxide : GB/T 34415-2017 [S]. Beijing. China Quality and Standards Publishing & Media Co. Ltd. 2017.
- 周凌晞, 夏玲君, 藏昆鹏, 等. 大气二氧化碳 (CO₂) 光腔衰荡光谱观测系统: GB/T 34415-2017[S]. 北京: 中国质量标准出版传媒有限公司 (中国标准出版社), 2017.
- [34] Wu Yanling, Ning Shangjun, Yu Dajiang, et al. Characteristics of CO₂ concentrations and its variations at Longfengshan regional atmospheric background station in Northeast China [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(9): 1627-1632(in Chinese).
- 吴艳玲, 宁尚军, 于大江, 等. 龙凤山区域大气本底站大气二氧化碳 (CO₂) 浓度变化特征 [J]. 环境化学, 2015, **34**(9): 1627-1632.
- [35] World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch. 15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (Jena, Germany, 7-10 September 2009) [R]. GAW Report No. 194(WMO/TD No. 1553). Geneva. 2011.
- [36] Griffith D W T, Deutscher N M, Krummel, et al. The UOW FTIR trace gas analyser: comparison with loflo, agage and tank measurements at Cape Grim and Gaslab [R]. Baseline Atmospheric Program, Australia, 2010.
- [37] Griffith D W T, Deutscher N M, Caldwell C G R, et al. A Fourier transform infrared trace gas analyser for atmospheric applications [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2012, **5**(3): 3717-3769.
- [38] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, et al. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy 1. simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O and CO in air [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, **72**(1): 206-215.
- [39] Hammer S, Griffith D W T, Konard G, et al. Assessment of multi-species in-situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observation [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2012, **5**(3): 3645-3692.