



中华人民共和国国家标准

GB/T 31705—2015

气相色谱法本底大气二氧化碳和 甲烷浓度在线观测方法

In situ measurement of background atmospheric carbon dioxide and
methane concentration by gas chromatographic (GC) system

2015-06-02 发布

2016-01-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布



气相色谱法测定大气中二氧化碳和 甲烷浓度在线观测方法

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国气象局提出。

本标准由全国气候与气候变化标准化技术委员会大气成分观测预报预警服务分技术委员会 (SAC/TC 540/SC 1) 归口。

本标准起草单位:中国气象科学研究院。

本标准主要起草人:周凌晞、方双喜、刘立新、姚波、张芳。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是未注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 1946—2004 气相色谱仪

QX/T 125—2011 气象气体采样观测规范

3 术语和定义

GB/T 1946—2004、QX/T 125—2011 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气相色谱法 gas chromatography

将气体作为流动相的色谱法,它利用物质在流动相中与固定相中分配系数的差异,当流动相流过时,试样组分在两相之间进行反复多次分配,各组分的分配系数即使只有微小差别,随着流动相(气体)的流动就可以有显著差别,从而实现样品组分的有效分离。

[GB/T 1946—2004 定义 4.1]

3.2

氢火焰离子化检测器 hydrogen flame ionization detector

一种对总烃及甲烷等碳氢化合物,在电晕作用下产生电信号的器件。

[QX/T 125—2011 定义 3.1.1.2]

3.3

本底大气 background atmosphere

通常以总悬浮微粒、二氧化硫和臭氧等,基本符合均匀的大气。

[QX/T 125—2011 定义 3.1]

3.4

在线观测 in site measurement

在目标地点对目标物进行的直接观测。

3.5

镍催化剂 nickel catalyst

一种催化剂,在高温和湿气条件下,能将二氧化碳、一氧化碳等成分氧化为二氧化碳。

引 言

二氧化碳和甲烷是大气中最主要的两种温室气体。气相色谱法是测量二氧化碳和甲烷浓度的主要方法之一。为规范本底大气中二氧化碳和甲烷浓度观测,特制定本标准。

气相色谱法本底大气二氧化碳和 甲烷浓度在线观测方法

1 范围

本标准规定了本底大气二氧化碳和甲烷浓度气相色谱在线观测方法,包括观测环境、观测系统组成、性能要求、观测流程以及系统维护等。

本标准适用于气相色谱法在线观测本底大气二氧化碳和甲烷浓度。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 4946—2008 气相色谱法术语

QX/T 125—2011 温室气体本底观测术语

3 术语和定义

GB/T 4946—2008、QX/T 125—2011 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

气相色谱法 **gas chromatography**

用气体作为流动相的色谱法,它利用物质在流动相中与固定相中分配系数的差异,当两相作相对运动时,试样组分在两相之间进行反复多次分配,各组分的分配系数即使只有微小差别,随着流动相(气体)的移动也可以有距离,最后被测样品组分得到分离测定。

[GB/T 4946—2008,定义 2.1]

3.2

氢火焰离子化检测器 **hydrogen flame ionization detector**

有机物在氢火焰中燃烧时生成的离子,在电场作用下产生电信号的器件。

[GB/T 4946—2008,定义 3.6.4.2]

3.3

本底大气 **background atmosphere**

远离局地排放源、不受局地环境直接影响,基本混合均匀的大气。

[QX/T 125—2011,定义 3.3]

3.4

在线观测 **in situ measurement**

在目标地点对目标物进行的直接测量。

3.5

镍催化剂 **nickel catalyst**

一种镍触媒,在高温和氢气条件下,能将二氧化碳、一氧化碳等成分转化为甲烷。

3.6

色谱柱 chromatographic column

内有固定相用以分离试样混合组分的柱管。

[GB/T 4946—2008, 定义 3.5]

3.7

填充柱 packed column

填充了固定相的色谱柱。

[GB/T 4946—2008, 定义 3.5.1]

3.8

标气 standard gas

以干洁空气为底气、目标物种浓度已知的混合气。标气序列的浓度跨度覆盖本底大气浓度变化范围。

[QX/T 125—2011, 定义 10.2]

3.9

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,用以监测分析系统的运行情况。

[QX/T 125—2011, 定义 10.9]

3.10

标称值 assigned value

溯源至上一级标准标定后赋予的标准浓度。

4 观测环境

4.1 站点要求

符合大气本底站的选址要求。

4.2 进样口

应位于地面植被冠层以上至少 15 m,较少受人为活动直接影响。

4.3 电力要求

(220±10)V 交流市电,功率不小于 2.5 kW。

4.4 室内温湿度要求

温度应保持相对稳定,宜为(20±2)℃,操作环境湿度范围为 5%~95%。

5 观测系统组成

5.1 方法原理

系统用于分析本底大气中二氧化碳和甲烷浓度,空气样品应至少受人为活动影响。空气样品、目标气样品或标气均进入系统分析,甲烷和二氧化碳在色谱柱内进行分离,甲烷直接进入氢火焰离子化检测器检测,二氧化碳经镍催化剂转化甲烷后,进入氢火焰离子化检测器检测。采用外标法定量,利用标气

和样品气响应计算样品气中二氧化碳和甲烷浓度,计算方法详见 GB/T 4946—2008 的 B.4。

5.2 系统组成

系统包括样品采集单元、气体选择单元、气相色谱系统、工作标气单元以及数据采集单元。主要功能如下:

- 样品采集单元。采集环境大气样品,并进行除湿处理,主要包括进气过滤器、采样管路、采样泵、样品除湿器;
- 气体选择单元。按照设定自动选择标气、目标气样品或者空气样品进入主机分析,主要包括流量控制器、气流控制开关、气体选择模块(电磁阀、多口阀等);
- 气相色谱系统。对样品气内目标气体进行分析,并进入检测器产生响应信号,主要包括气相色谱仪、氢火焰离子化检测器、镍催化剂、色谱柱、高纯氮(N_2)载气、高纯氢气(H_2)、零空气等;
- 工作标气单元。提供标气,对气相色谱系统进行标定,包括工作标气、目标气、标气减压阀等;
- 数据采集单元。采集并存储色谱相关信息,主要包括积分仪或者具有控制及数据记录功能的终端(如色谱工作站)等。

6 性能要求

6.1 样品采集单元

性能要求如下:

- 空气从室外进样口至色谱主机的驻留时间不超过 5 min;
- 进气过滤器能去除粒径大于 $7\ \mu\text{m}$ 颗粒物,推荐使用不锈钢或聚四氟乙烯过滤膜;
- 空气样品在进入空气/标气选择单元之前应除湿。除湿装置对待测组分无明显吸附或化学反应,宜采用不锈钢或者硬质玻璃材质,除湿后空气样品中水汽含量宜低于 $5 \times 10^{-6}\ \text{mol/mol}$;
- 采样管路应对二氧化碳和甲烷无污染或无吸附;
- 采样泵应为无油泵,内部材质为聚四氟乙烯,采样泵后端管路应使用不锈钢或铜材质。

6.2 气体选择单元

性能要求如下:

- 管路对二氧化碳和甲烷无污染、吸附或破坏作用;
- 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;
- 流量控制器流量为 $0\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \sim 500\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,流量误差优于 2%。

6.3 气相色谱系统

性能要求如下:

- 气相色谱仪:压力控制在 $\pm 68.9\ \text{Pa}$ (0.01 psi) 之内,柱箱温度设定精度不低于 $1\ ^\circ\text{C}$;
- 镍催化剂:对二氧化碳转化效率优于 99%;
- 高纯氮气:纯度优于 99.999 9%;
- 高纯氢气:纯度优于 99.999 9%;
- 零空气:总烃含量不大于 $1 \times 10^{-9}\ \text{mol/mol}$ 。

6.4 工作标气单元

性能要求如下:

- 推荐使用 2 瓶工作气:高浓度工作气和低浓度工作气,浓度跨度涵盖观测地点本底大气浓度变

化范围；

——至少使用 1 瓶目标气，通过分析系统定量结果与标称值来判别系统定值准确度。

6.5 数据采集单元

能连续记录色谱输出信号(记录频率 0 Hz~100 Hz)，并记录样品相关信息，包括分析样品类型、进样时间、操作者、峰类型、峰高、峰面积、半峰宽等相关信息。

7 观测流程

7.1 采样

采样泵将空气由采样管路抽入，经滤膜过滤并除湿，进入气体选择单元。

7.2 气体选择

气体选择单元自动选择标气、空气样品或者目标气样品进入色谱主机分析。

7.3 组分分离检测

二氧化碳和甲烷应在色谱柱内基线分离，先后进入检测器，检测要求见附录 A。推荐系统配置及工作条件参见附录 B。

7.4 数据处理和计算

可用峰高和峰面积两种方式定量，计算方法见 GB/T 4946—2008 的 B.4。

7.5 存档

采集并存储色谱系统相关信息。

8 系统维护

系统维护主要包括以下内容：

- 每日检查色谱图状况、载气压力、标气压力、进气流量等参数并记录；
- 每隔 3 个月对接近本底大气浓度的标气重复进样分析，二氧化碳和甲烷重复进样的标准偏差应小于 0.1×10^{-6} mol/mol 和 2×10^{-9} mol/mol；
- 若进气流量下降大于 20%，应检查进气系统并进行维护；
- 进气管路宜每年进行清洗；
- 切换阀阀芯宜每年进行更换；
- 若二氧化碳转化效率低于 99%，应更换镍催化剂。

附 录 A
(规范性附录)

二氧化碳和甲烷检测要求

A.1 对接近于环境浓度的标气(二氧化碳浓度范围为 380.0×10^{-6} mol/mol~ 480.0×10^{-6} mol/mol; 甲烷浓度范围为 $1\ 800 \times 10^{-9}$ mol/mol~ $2\ 800 \times 10^{-9}$ mol/mol)重复进样分析 10 次以上,峰高或峰面积相对标准偏差对二氧化碳和甲烷分别优于 0.05%和 0.1%。

A.2 将不少于 5 个浓度梯度(二氧化碳浓度间隔 20.0×10^{-6} mol/mol 左右;甲烷浓度间隔 200×10^{-9} mol/mol 左右)的标气序列接入重复进样分析 99 次以上,将响应平均值与标称浓度线性拟合,每瓶标气拟合残差绝对值二氧化碳应小于 0.1×10^{-6} mol/mol,甲烷应小于 1×10^{-9} mol/mol。

0.200	0.200
1.000	1.000
2.000	2.000
3.000	3.000
4.000	4.000
5.000	5.000

附录 B
(资料性附录)

推荐系统配置及工作条件

表 B.1 给出了推荐系统配置及工作条件。

表 B.1 推荐系统配置及工作条件

项 目	条 件
色谱柱	长 3.65 m, 外径 4.76 mm, Haysep Q 80~100 目, 不锈钢填充柱
检测器条件	氢气: 100.0 mL · min ⁻¹ , 空气: 300.0 mL · min ⁻¹ , 温度: 175 °C
镍催化剂	395.0 °C
柱温	65.0 °C
定量管体积	15 mL
载气流量	108.0 mL · min ⁻¹
定量管进样流量	75.0 mL · min ⁻¹

GB/T 31705—2015

第 1 章 范围
 1.1 适用范围
 1.2 规范性引用文件

2 规范性引用文件

3 术语和定义

术语	定义
二氧化碳	由大气中分离出的二氧化碳，其纯度应不低于 99.999%。
甲烷	由大气中分离出的甲烷，其纯度应不低于 99.999%。
标准气	在规定的条件下，具有已知浓度的二氧化碳或甲烷的气体。
校准气	用于校准仪器的标准气。
工作气	用于日常监测的标准气。
零点气	用于校准仪器的零气。
示值误差	测量结果减去参考值。
示值相对误差	示值误差除以参考值的绝对值。

中华人民共和国
 国家标准
 气相色谱法本底大气二氧化碳和
 甲烷浓度在线观测方法
 GB/T 31705—2015

*
 中国标准出版社出版发行
 北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
 北京市西城区三里河北街 16 号(100045)
 网址 www.spc.net.cn
 总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238
 读者服务部:(010)68523946
 中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
 各地新华书店经销

*
 开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
 2015 年 6 月第一版 2015 年 6 月第一次印刷

*
 书号: 155066 · 1-51254 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
 版权专有 侵权必究
 举报电话:(010)68510107



GB/T 31705—2015