

中华人民共和国国家标准

GB/T 34287—2017

温室气体 甲烷测量 离轴积分腔输出光谱法

Greenhouse gas—Methane measurement—
Off-axis integrated cavity output spectroscopy method

2017-09-07 发布

2018-04-01 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

目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 术语和定义	1
3 方法概述	1
3.1 方法原理	1
3.2 方法种类	2
4 测量条件	2
4.1 主要技术指标	2
4.2 关键部件	2
5 测量准备	3
5.1 样气准备	3
5.2 仪器准备	3
5.2.1 线性测试	3
5.2.2 重复性测试	3
5.2.3 漂移测试	3
6 测量方法	3
6.1 直接测量法	3
6.2 标气外标测量法	4
7 标校方法	4
参考文献	5

前　　言

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:中国气象局气象探测中心、北京市气象局、国家卫星气象中心。

本标准主要起草人:张晓春、周怀刚、贾小芳、温民、王缅、靳军莉、张兴赢、林伟立、汤洁。

引　　言

温室效应所带来的气候变暖,给全球的气候、生态和经济发展等方面带来了显著的影响,受到世界各国政府、科学家和社会公众的广泛重视。

甲烷是大气中主要的温室气体之一,为规范温室气体甲烷离轴积分腔输出光谱测量方法,获取准确可靠的测量数据,特制定本标准。



温室气体 甲烷测量 离轴积分腔输出光谱法

1 范围

本标准规定了使用离轴积分腔输出光谱法测量环境大气温室气体甲烷浓度的方法概述、测量条件、测量准备、测量方法和标校方法等。

本标准适用于开展温室气体甲烷浓度的测量。

2 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

2.1

标气 standard gas

以干洁空气为底气、目标物质浓度已知的混合气体。

注：改写 QX/T 125—2011，定义 10.2。

2.2

工作标气 working standard gas

用于对样品中目标物质浓度进行定量测量的标气。

注：改写 QX/T 125—2011，定义 10.8。

2.3

目标标气 target standard gas

用于检查和评估测量系统运行状况而被当作样品进行定期和重复测量的标气。

注：改写 QX/T 125—2011，定义 10.9。

2.4

样气 sample gas

由测量系统进行测量的气体。

2.5

直接测量法 direct measurement method

利用离轴积分腔输出光谱仪器直接对样气中目标物质浓度进行测量的方法。

2.6

标气外标测量法 external standard measurement method

利用离轴积分腔输出光谱仪器交替测量工作标气、目标标气和空气中目标物质的浓度响应，再根据工作标气中目标物质的浓度值计算得到目标标气或空气中目标物质浓度的方法。

3 方法概述

3.1 方法原理

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。

依据 Beer-Lambert 定律,当一束激光直接穿过目标气体时,某种分子的浓度与测量出的光谱吸收关系如式(1):

式中：

I_v ——频率为 v 的激光穿过样气后的激光强度；

I_0 ——频率为 ν 的激光进入腔室前的激光强度;

P ——气体压力;

S ——吸收系数。

Φ_n ——跃迁线性方程:

L ——光程长度;

C —— 气体浓度

3.2 方法种类

3.2.1 测量方法分为直接测量法和标气外标测量法,本标准推荐使用标气外标测量法。

3.2.2 直接测量法适用于不使用标气而进行的临时性、短时的测量

3.2.3 标气外标测量法适用于长期、高精度测量

4 测量条件

4.1 主要技术指标

离轴积分腔输出光谱仪器测量温室气体甲烷的主要技术指标见表 1

表 1 主要技术指标

参数名称	指标要求
精度(非污染大气)	小于 2×10^{-9} mol/mol
24 h 漂移(15 min 平均)	小于 2×10^{-9} mol/mol
工作环境	温度为 25 ℃±3 ℃, 相对湿度小于 60%

4.2 关键部件

4.2.1 光源应满足如下基本要求：

——发散角小于1 mrad,发散光的光斑直径小于光学谐振腔镜的直径;

——工作温度偏差小于 0.01°C ;

——工作压力偏差小于 360.0 Pa。

4.2.2 高精密光学谐振腔应满足如下基本要求：

——谐振腔长度与高反射率透镜的曲率半径应满足的条件如式(2):

式中：

d ——腔长:

R_1, R_2 ——高反射率透镜的曲率半径；
 ——腔体两端分别由高反射率曲面反射透镜密封；
 ——透镜反射率大于 99%，轴线处于重合的最优位置。

4.2.3 光电探测器应满足如下基本要求：

——感应面位于透镜焦点处；
 ——光谱响应范围覆盖待测物质的主要吸收光谱范围；
 ——响应时间小于 60 ns；
 ——信号采集频率不低于 200 Hz；
 ——可检测到能量小于 10^{-8} J 的光信号。

5 测量准备

5.1 样气准备

5.1.1 样气进入仪器前，应滤除粒径大于 $2.5 \mu\text{m}$ 的颗粒物。

5.1.2 空气进入仪器前，宜进行除湿处理。

5.2 仪器准备

应使用浓度范围覆盖测量地点空气中甲烷浓度变化范围的标气对测量系统进行线性、重复性和漂移等测试，测试合格后方可进行测量。

5.2.1 线性测试

5.2.1.1 在相同测量条件下，利用至少 3 种不同浓度的标气进行测量。

5.2.1.2 不同浓度的标气应交替进行测量，每种标气的测量次数不少于 3 次，每次测量的时长不少于 5 min。

5.2.1.3 在每次测量的时长内选取至少 60% 的稳定测量数据进行平均计算，得到标气每次测量的浓度响应平均值。

5.2.1.4 对标气的浓度值和浓度响应平均值进行最小二乘法线性拟合计算，拟合优度应大于 0.999。

5.2.2 重复性测试

5.2.2.1 在相同测量条件下，利用同一浓度的标气进行连续测量，测量时长不小于 30 min。

5.2.2.2 计算 300 s 时间步长的浓度响应平均值，测量时长内 300 s 浓度响应平均值的标准差应小于 $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$ 。

5.2.3 漂移测试

5.2.3.1 在相同测量条件下，对同一浓度的标气进行连续测量，测量时长不小于 24 h。

5.2.3.2 计算 15 min 时间步长的浓度响应平均值，测量时长内浓度响应平均值的最大值与最小值间的偏差应小于 $2.0 \times 10^{-9} \text{ mol/mol}$ 。

6 测量方法

6.1 直接测量法

6.1.1 经过处理的样气，通过采样控制装置进入仪器进行测量。

6.1.2 采集仪器测量的输出信号和数据,计算稳定测量数据的算术平均值可得到不同时间分辨率的测量结果。

6.1.3 当仪器的线性、重复性和准确性等发生变化时应及时调整仪器。

6.2 标气外标测量法

6.2.1 选取至少1瓶工作标气和至少1瓶目标标气用于空气测量。

6.2.2 当工作标气数量为1瓶时,其甲烷的浓度宜接近空气中甲烷的浓度;当工作标气数量超过1瓶时,其甲烷浓度范围宜覆盖测量地点空气中甲烷浓度的变化范围。目标标气的甲烷浓度可根据需要选取,宜接近空气中甲烷的浓度。

6.2.3 工作标气、目标标气和空气宜交替进行测量;工作标气和目标标气宜每隔12 h 测量一次,每种标气的测量时长应不少于5 min。

6.2.4 选取测量时长内的稳定测量数据进行平均计算,分别得到工作标气、目标标气和空气中甲烷的浓度响应平均值和标准偏差。

6.2.5 选用一个工作标气进行测量时,利用工作标气的甲烷浓度值和仪器测量的浓度响应平均值,得到线性比例系数;再利用仪器测量的目标标气或空气中甲烷的浓度响应平均值计算得到目标标气或空气中甲烷的浓度。

6.2.6 选用两个或多个工作标气进行测量时,利用多个工作标气的甲烷浓度值和仪器测量的浓度响应平均值进行最小二乘法线性拟合,得到线性回归方程;再利用线性回归方程和目标标气或空气中甲烷的浓度响应平均值,计算得到目标标气或空气中甲烷的浓度。

7 标校方法

7.1 激光准直与光源调整应符合如下要求:

- a) 调整光源发散光的准直,调制发散光的中心波长,使其位于甲烷吸收线的中心位置;
- b) 调整激光入射角度使得光信号的信噪比达到最优;
- c) 调整高精密谐振腔的密封,使其处于良好状态。

7.2 标气标校应符合如下要求:

- a) 选取标准等级高于待标标气的高等级标气进行标校。
- b) 应至少选取3种浓度不同的高等级标气,其浓度范围应涵盖待标标气的甲烷浓度变化范围。
- c) 对高等级标气、待标标气交替进行测量,每种标气的测量时长不少于5 min。
- d) 所有高等级标气、待标标气均完成一次测量为一个周期,标校周期不少于3个。
- e) 按6.2计算得到每个标校周期中待标标气的甲烷浓度值和标准偏差,当3个连续标校周期内的标准偏差均小于 2.0×10^{-9} mol/mol时,取3次结果的平均值作为待测标气的甲烷浓度值。标气标校的时间间隔宜为1年。

7.3 更换关键部件、涉及测量性能的维修、仪器性能改变或有所怀疑时,应及时调整仪器。

参 考 文 献

- [1] QX/T 67—2007 本底大气二氧化碳浓度瓶采样测定方法—非色散红外法
 - [2] QX/T 125—2011 温室气体本底观测术语
 - [3] 中国气象局.大气成分观测业务规范(试行).北京:气象出版社,2012.
 - [4] 中国气象局综合观测司.大气成分观测业务技术手册(第一分册:温室气体及相关微量成分).北京:气象出版社,2014.
 - [5] World Meteorological Organization.Global Atmosphere Watch(GAW) Strategic Plan;2008-2015-A Contribution to the Implementation of the WMO Strategic Plan;2008-2011 (WMO TD No. 1384).2007.
 - [6] World Meteorological Organization.Global Atmosphere Watch(GAW) Addendum for the Period 2012-2015 to the WMO Global Atmosphere Watch (GAW) Strategic Plan 2008-2015.2011.
 - [7] World Meteorological Organization.Guide to Meteorological Instrument and Methods of Observation.2008.
-

中华人民共和国

国家标准

温室气体 甲烷测量

离轴积分腔输出光谱法

GB/T 34287—2017

*

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 12 千字

2017年9月第一版 2017年9月第一次印刷

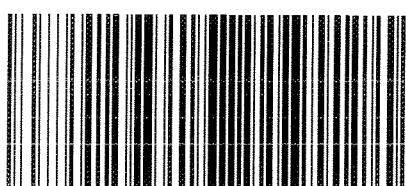
*

书号: 155066·1-56308 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 34287-2017