

团 体 标 准

T/LCAA 007-2020

气体中甲烷、氧化亚氮和二氧化碳
浓度测定——气相色谱法

Determination of methane, nitrous oxide and carbon dioxide
concentrations in gases — gas chromatography method

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

文稿版次选择

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

北京市低碳农业协会发布

目 次

前言.....	II
引言.....	III
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	1
4 检测分析系统及技术要求.....	2
5 测量.....	4
6 甲烷、氧化亚氮、二氧化碳气体浓度计算.....	6
附录	8

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 的规则起草。

本标准主要起草单位：中国科学院大气物理研究所、国家市场监督管理总局认证认可技术研究中心、北京低碳农业协会、北京市土肥工作站、全国畜牧总站、中国农业科学院饲料所、北京市畜牧总站。

引 言

虽然近年来气相色谱分析方法已广泛应用于国内许多行业（气象、能源、工业、农业、林业、废弃物等）都对温室气体（甲烷、氧化亚氮和二氧化碳）排放监测，但到目前为止，尚未形成统一的分析方法、数据质量控制和评估标准，致使所获得的监测数据不具有可比性。因此，在规范的检测技术标准和数据质量控制及评估标准下，获得的数据具有可比性，有助对技术、措施产生的结果作出科学判别。

气体中甲烷、氧化亚氮和二氧化碳浓度测定——气相色谱法

1 范围

本标准规定了气体中甲烷、氧化亚氮和二氧化碳浓度测定相关的术语和定义、测量仪器、测量步骤、浓度计算等技术要求。

本标准适用于指导碳排放监测领域和碳核查领域的检测人员测定各类气体样品中的二氧化碳（CO₂，浓度<1%）、甲烷（CH₄，浓度<20 μmol mol⁻¹）和氧化亚氮（N₂O，浓度<2 μmol mol⁻¹）的浓度。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后修订版均不适用于本标准。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本标准。

专利 ZL 2010 1 0162476.7 一种对大气中 N₂O 浓度的测量系统和方法

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

GB/T 31709-2015 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

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

二氧化碳浓度 concentration of carbon dioxide

气体中二氧化碳气体的摩尔分数或体积分数，单位为 μmol mol⁻¹ 或 μL L⁻¹。

3.2

甲烷浓度 concentration of methane

气体中甲烷气体的摩尔分数或体积分数，单位为 μmol mol⁻¹ 或 μL L⁻¹。

3.3

氧化亚氮浓度 concentration of nitrous oxide（分子式 N₂O）

气体中氧化亚氮气体的摩尔分数或体积分数，单位为 μmol mol⁻¹ 或 μL L⁻¹。

3.4

标准气体 standard gas

底气为干洁空气、合成空气或高纯氮气，已知浓度的甲烷、氧化亚氮或二氧化碳气，其单一或三种混合气体。

3.5

气相色谱法 gas chromatography method

利用试样中各组分在色谱柱中的气相和固定相间的分配系数不同,当汽化后的试样被载气带入色谱柱中运行时,组分就在其中的两相间进行反复多次的分配(吸附—脱附—放出)由于固定相对各种组分的吸附能力不同(即保存作用不同),因此各组分在色谱柱中的运行速度就不同,经过一定的柱长后,便彼此分离,顺序离开色谱柱进入检测器,产生的离子流信号经放大后,在记录器上描绘出各组分色谱峰的分析方法。

3.6

载气 carrier gas

以一定的流速载带气体样品或经气化后的样品气体一起进入色谱柱进行分离,再将被分离后的各组分载入检测器进行检测,最后流出色谱系统放空或收集,载气只是起载带而基本不参予分离作用。

3.7

标准曲线 standard curve line

标准物质的物理/化学属性跟仪器响应之间的函数关系。建立标准曲线的目的是推导待测物质的理化属性。

3.8

变异系数 coefficient of variation

原始数据标准差与原始数据平均数的比,用CV表示,它是一个没有量纲的数,反映数据离散程度。

4 检测分析系统及技术要求

4.1 检测分析系统构成

温室气体-气相色谱法系统共由三部分组成,

4.1.1 气源部分(I)

包括高压钢瓶(高纯氮气、高纯氢气、高浓度CO₂气(氮气本底))、气体发生器(提供干燥纯净空气)和过滤器(分子筛、活性炭、硅胶、脱氧过滤器)。

4.1.2 自动进样部分(II)

包括进样阀、电磁阀

4.1.3 分析检测部分(III)

色谱柱(3个分析柱,1个前置柱)、切换阀、1个镍触媒转化器和2个检测器(氢火焰离子化检测器FID和电子捕获检测器ECD)。CO₂、CH₄和N₂O的分析采用相互独立的进样与分离气路,其中CO₂和CH₄采用单阀单柱进样分离气路,共用同一个检测器FID;N₂O采用双阀双柱自动进样、反吹、分离和切换气路,单独使用ECD检测器。

系统操作、运行流程详见附录。

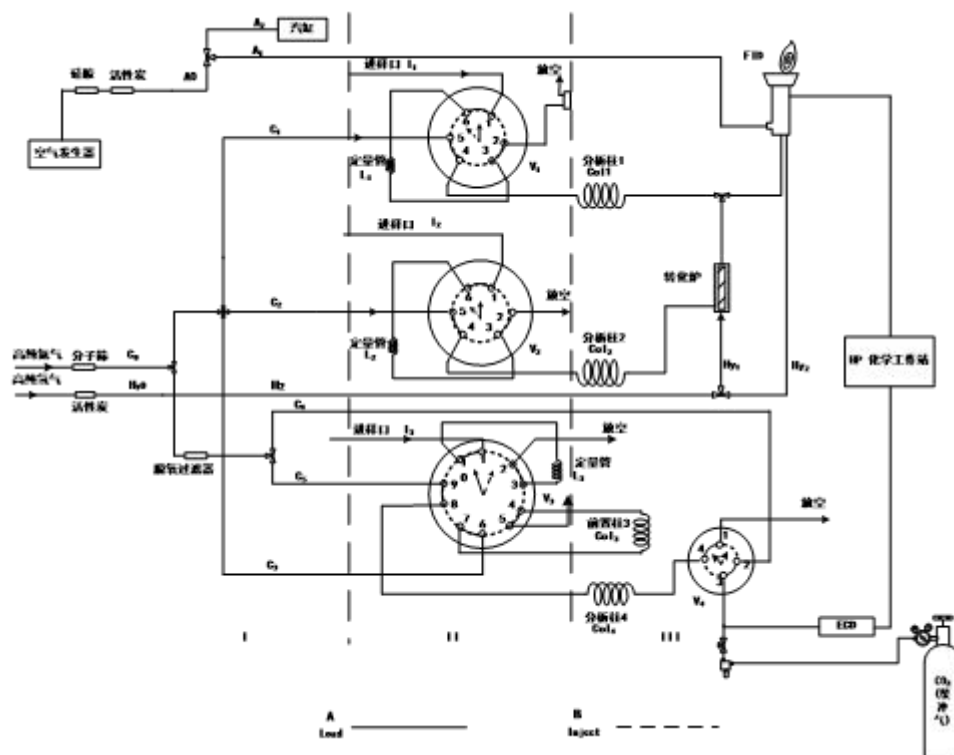


图 1 气相色谱法检测甲烷、氧化亚氮和二氧化碳的分析气路图

4.2 测量仪器设备及要求

4.2.1 气相色谱仪（例如 Agilent7890）

带有 2 种检测器（氢火焰离子化检测器 FID 和电子捕获检测器 ECD）

4.2.2 计算机（台式或移动式）

装有 Window XP 以上版本的操作系统和工作站软件（例如 Agilent 2070AA）。

4.2.3 其他设备

对于经常断电或电压经常不稳的野外站点，需要配置大容量（对于单套气相色谱仪器，应当大于 1 千伏安）不间断电源，专门为气相色谱仪、控制仪器的计算机和提供压缩空气的空气压缩机进行日常供电，以避免断电、电压变幅过大等导致的仪器难稳定、易损坏等问题。

4.2.4 所需气体

- a) 高纯氮气（纯度 99.999%）
- b) 高纯氢气（纯度 99.999%）
- c) 压缩空气（用高压钢瓶或空气压缩机提供）
- d) 10% CO_2 （以高纯氮气为底气）

e) 工作标准气体：从国家标准物质中心或拥有特种气体资质的商家订购的混合气体，底气为干洁空气、合成空气或高纯氮气，要求其 CH_4 浓度约为 $2.0 \mu\text{mol mol}^{-1}$ （ $\mu\text{L L}^{-1}$ 即 ppmv）， N_2O 约为 $0.350 \mu\text{mol mol}^{-1}$ （ $\mu\text{L L}^{-1}$ 即 ppmv）、 CO_2 约为 $1000 \mu\text{mol mol}^{-1}$ （ $\mu\text{L L}^{-1}$ 即 ppmv），使用前需要经过能溯源国

际标准的气体再标定，如果一瓶标准气体的使用期超过保质期，也需要再标定。

4.2.5 气相色谱分析条件

a) 气相色谱仪器分析气体样品 CH_4 、 N_2O 和 CO_2 浓度的色谱条件详见表 1。

b) 为了防止气体样品中携带的灰尘进入到仪器的气路中而导致仪器元件精密阀系统的意外损伤，必须在气体进样口前安装内填气相色谱用玻璃纤维的二通阀或三通阀过滤头，并且每个月需要更换一次填充的玻璃纤维，填充前需要先用注射器吹洗用作过滤头的二通阀或三通阀气路。

表 1 分析气体样品 CH_4 、 N_2O 和 CO_2 浓度的气相色谱仪的分析条件

检测的目标气体	CH_4	CO_2	N_2O
色谱柱	分析柱: SS 2m×2mm 填充: 60-80 目 13XMS	分析柱: SS 2m×2mm 填充: 60-80 目 Porapak Q	前置柱: SS 1m×2mm 分析柱: SS 3m×2mm 均填充: 80-100 目的 Porapak Q
载气/流量 (mL min^{-1})	高纯 N_2 /30	高纯 N_2 /30	高纯 N_2 /30
柱箱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	55	55	55
转化器/温度 ($^{\circ}\text{C}$)	/	镍触媒/375	/
检测器/温度 ($^{\circ}\text{C}$)	FID/250	FID/250	ECD/330
空气及高纯 H_2 /流量 (mL/min)	空气/400 H_2 /30	空气/400 H_2 /30	/
缓冲气 (10% CO_2) /流量 (mL/min)	/	/	2

注: SS: 不锈钢; MS: 微分子筛; FID: 氢火焰离子化检测器; ECD: 电子捕获检测器

5 测量

5.1 气相色谱仪开机

需在分析样品前一天开机，给仪器足够的稳定时间。

5.1.1 通气和检漏

- 打开高纯氮气钢瓶主阀，将分压调至 0.4 MPa;
- 打开空气泵开关（或压缩空气钢瓶主阀），分压调至 0.4 MPa;
- 打开高纯氢气钢瓶主阀，分压调至 0.4 MPa;
- 10% CO_2 辅助气钢瓶主阀打开，分压调至 0.4 MPa;
- 用皂液检查钢瓶、连接管路的气密性，确认无漏气。

5.1.2 仪器开机

- 打开气相色谱电源开关;
- 打开气相色谱工作站软件;
- 待 FID 升至设定温度（必须大于 150°C ）后，给 FID 点火;
- 等待 ECD、镍触媒温度升至设定温度;

5.1.3 仪器待机或烤柱过夜

- a) 关闭气相色谱工作站软件；
- b) 将柱箱温度升至 150℃，过夜；
- c) 关闭氢气、空气，使 FID 检测器熄灭
- d) 关闭电脑

5.2 样品分析之前的准备工作

5.2.1 FID 检测器点火

开 H₂ 气钢瓶主阀，给 FID 点火（如果之前待机或烤柱时灭火）；

5.2.2 启动色谱工作站

启动运行色谱工作站软件，将 OVEN 温度降至 55℃，调用“GHGs”方法；

5.2.3 色谱仪基线

等待 FID 和 ECD 基线平稳（约需 2-3 个小时左右），平稳后，一般 FID 基线在 15-20，ECD 基线在 110-150；

5.2.4 检查注射器气密性

用三通阀密闭注射器，用力拔活塞到大约 20 mL 的位置，放开活塞，如果活塞立即弹回原位，注射器中没有被抽进空气，则表明注射器及其带的三通阀密封性能良好，可以用于采样，否则，需要更换注射器或其三通阀。

5.2.5 仪器稳定性评估

用带三通开关阀的气袋抽取室外空气约 500 mL，关阀保存；用注射器从气袋中采气（用带三通阀的注射器取气，在正式取气（60 mL）之前，需要清洗气袋和注射器连接处的气路 3 次，每次从气袋中抽 10 mL 左右的气体，通过转动注射器上的三通阀放掉），连续进样 5-6 次，对仪器稳定性进行评估；当这些平行样品 CH₄、CO₂ 和 N₂O 峰面积的变异系数（CV，即平行样品峰面积的标准偏差与平均值之比）均小于 1%时，认为仪器已经稳定，可以进行仪器标定/标准曲线制作，以及进行样品分析。

5.3 仪器标定及工作曲线制作

对于具体的样品分析，可根据检测到的仪器 0 点状态和预计样品浓度范围来决定是采用工作曲线标定方式或是单点标定方式。

标气需要从常压条件下用注射器取出再注入气相色谱进行分析。常压力标气的准备方法和步骤：*i.* 用高纯氮气洗净的 1 L 容积气袋，分别用 100 mL 标气清洗气袋两次；*ii.* 将气袋与标气连接，仔细检查确保气密，转动气袋上的三通阀，用标气对进气袋前的气路清洗 3 秒钟；*iii.* 向气袋中放入大约 400 mL 标气（不要充太满，以免撑破气袋）。气相色谱分析的标气均用注射器取自气袋中存储的常压标气。取常压标气进行的分析是为了避免用注射器直接从钢瓶取样可能存在使不同标气样品的进样压力不一致的问题。

5.3.1 单点标定

即可以使用单个标准气体浓度对不同浓度的气体样品进行标定。如果气相色谱响应信号（用峰面积或峰高表征）随气体浓度而变化的关系曲线在纵坐标上的截距很接近于 0，表明响应信号直接与气体浓度大小成比例，这是可以使用单个标准气体浓度对不同浓度的气体样品进行标定。

5.3.2 工作曲线标定：

如果上述的截距明显大于 0 或小于 0，表明仪器的 0 点漂移严重，这时应当用不同浓度梯度的标准气体制作的工作曲线来表达样品气体的目标气体浓度。

另外，气相色谱仪器对宽浓度范围的响应具有非线性效应，因而，当气体样品的浓度跨度较大时，也应当采用工作曲线标定方式。

如果采用工作曲线标定方式，则需要配置足以涵盖样品浓度范围的标准气体系列（通常应当包括至少 5 个梯度，小至背景大气浓度水平，大至预计的最大气体样品浓度以上）。测定过程中，每天需要制作一条新的工作曲线，用以标定当天分析的样品，并且应当在样品分析过程中穿插与样品浓度比较接近的标准气体的跟踪分析，以评估和修正标准曲线的漂移。

5.4 样品分析

用注射器从钢瓶或气袋中抽取气体的步骤如下：

5.4.1 步骤一

通过三通阀将 100ml 塑料注射器与气袋或钢瓶上的气体出口连通，并确保连接不漏气；

5.4.2 步骤二

开气袋和钢瓶上的阀门，用注射器抽取气袋的气体，或让钢瓶中的气体直接正压充入注射器；

5.4.3 步骤三

控制阀门的开启程度，让气体缓慢流入注射器，通过注射器上的三通阀转向，清洗连接气路 3-5 次，每次用 10 ml 左右的气体；

5.4.4 步骤四

抽取 100 mL（可连续分析 3 次的气体量）气袋气或钢瓶存储的标气。对于人工分析，用注射器取出的样品直接注入仪器。对于真空瓶采集样品的正压进样自动分析，需要将注射器取出的样品注入预先抽好的真空瓶中，并按与人工测定相同的顺序安排在样品盘上。

对于人工分析，样品和标气进样时，先将注射器的三通阀与进口连接，并仔细检查以确保连接的气密性；往进样口中缓慢推入气体样品，在 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 进样口分别推入 15、10 和 5 mL 气体样品；将在每个进样口推入气体的时间都统一控制在用 4 秒钟完成，将从一个进样口转移到另一个进口进样的时间间隔都控制在 3 秒钟（转移过程中需要将注射器上的三通阀关闭），将最后一个进样口进样完毕到仪器转阀开始分析之间的间隔控制在大约 10 秒钟。

6 甲烷、氧化亚氮、二氧化碳气体浓度计算

6.1 单点定标的检测气体浓度

$$C_i = C_0 / \text{average} (Area_{0i}) \cdot Area_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中，

C_0 : 标气浓度 ($\mu\text{mol mol}^{-1}$);

C_i : 检测气体 i 的浓度;

$Area_0$: i 标气的峰面积平均值;

$Area_i$: 检测气体 i 的峰面积,

I : 气体, 包括甲烷 CH_4 、氧化亚氮 N_2O 或二氧化碳 CO_2 。

6.2 标准曲线定标的检测气体浓度

通过不同浓度的标气面积与标气浓度之间建立一个线性回归方程, 再用该方程计算检测气体峰面积下的检测气体浓度

$$C = a \cdot Area + b \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中，

C : 检测气体的浓度;

$Area$: 检测气体的峰面积;

a 和 b : 标准气体线性回归系数。

附录 A
(资料性附录)

气体 (CH₄、N₂O 和 CO₂) ——气相色谱法分析系统各气体分析流程

本系统中 V₁-V₄ 共 4 个两位阀，驱动汽缸的气路与电路 (图 A.1)。色谱开关量 1 处于 OFF 位置时，S₁ 为不通电状态，压缩空气从 S₁ 入口处 (IN) 进，从 N.O (常开-Normal Open) 口出，然后分成两路，分别进入 V₁ 和 V₃ 汽缸的 B 口，此时汽缸活塞被推至 A 位 (实线)，即 V₁ 和 V₃ 处于样品填装状态；当色谱开关量转换到 ON，四通电磁阀通以 120V 电压，N.C (常闭-Normal Close) 打开，N.O 关闭，压缩空气的流动方向改变为 IN→N.C→V₁、V₃ 汽缸的 A 口，此时，活塞被压回 B 位，活塞上方的空气经 V₁ 汽缸 B→S₁ 的 N.O→放空，即 V₁ 和 V₃ 处于样品分析状态。电磁阀开关电源由 GC 外部事件板提供，开关量的时间程序可以通过装在计算机中的色谱软件编写，也可以直接在色谱仪面板上输入。

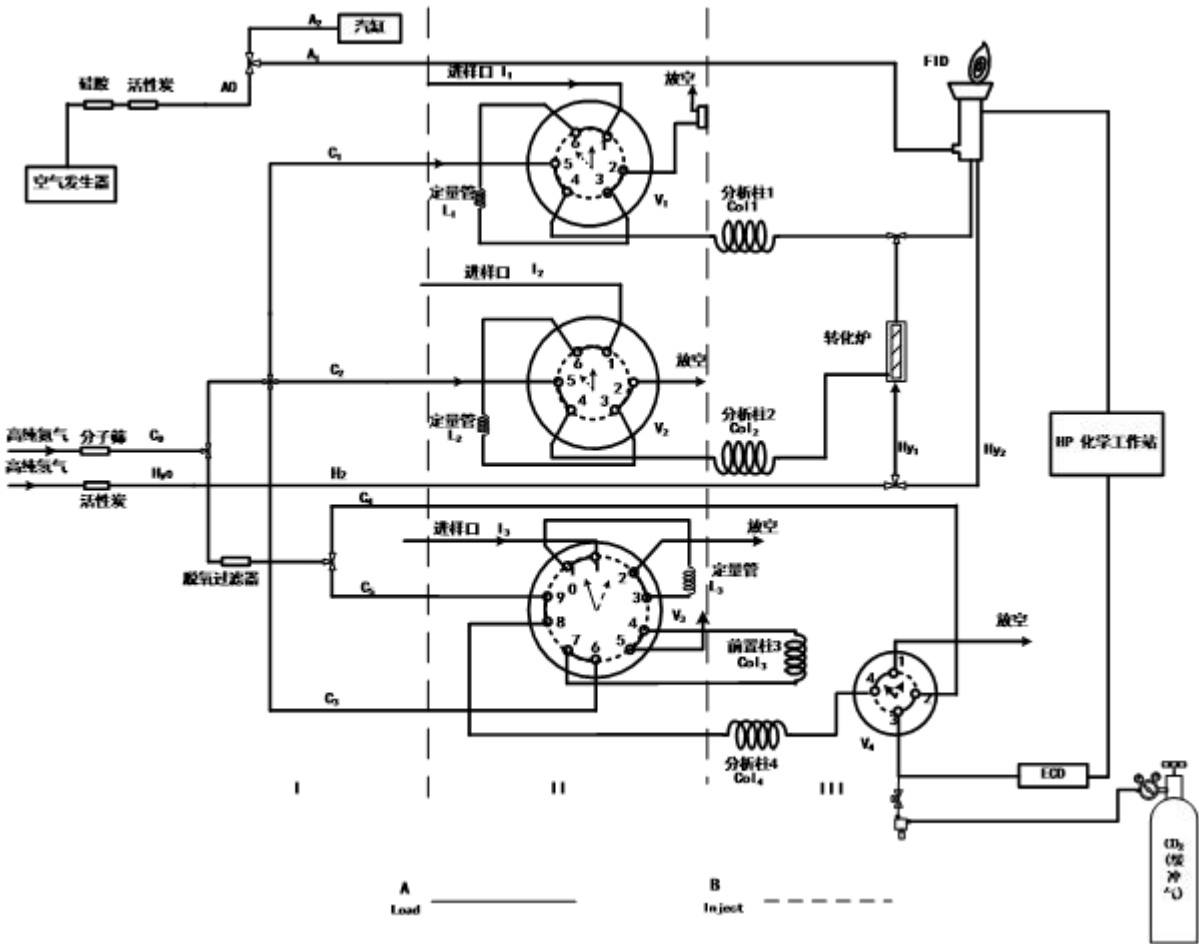


图 A.1 气体分析系统

A.1 甲烷 (CH₄) 分析流程

如图 A.1, 首先使六通阀 1 (V₁) 处于样品装填位置(A 位), 此时 V₁ 的阀孔 2→3、4→5、6→1 两两相通。用注射器将样气从进样口 (I₁) 推入 V₁, 样气经 V₁ 阀孔 1→6 充满定量管 L₁, 经 V₁ 阀孔 3→2, 最终经浮子流量计 (FL) 放空。转动 V₁ 使其切换到样品分析位置 (B 位), 此时 V₁ 的阀孔 1→2、3→4、5→6 两两相通。载气 C₁ 从 V₁ 的 5→6 通过 L₁ 再经 3→4 将样品注入色谱柱 1 (Co1₁)。气体样品中的 CH₄ 在 Co1₁ 中与其它成分分离后进入 FID 检测。

A.2 二氧化碳 (CO₂) 分析流程

如图 A.1, 气体样品中 CO₂ 进样、分离、检测的整个过程与 CH₄ 相似, I₂、V₂、Co1₂ 组成了 CO₂ 分析气路, C₂ 为该气路的载气, 最终将 CO₂ 成分推入镍触媒转化器, 在 375℃ 高温下被 H₂ 还原定量转化成 CH₄ 后被 FID 检测。

A.3 氧化亚氮 (N₂O) 分析流程

N₂O 分离、检测过程与 CO₂ 和 CH₄ 区别较大。采用双阀双柱自动进样、反吹、分离和切换气路, 使 O₂、CO₂ 等大量的干扰物质与 N₂O 分离后, 并不进入检测器, 而是直接排到外界空气中; 而水汽、CFCs 等则在 N₂O 进入分析柱后, 被留在前置柱中, 之后将其反吹出系统。将 N₂O 分析系统与 CO₂ 和 CH₄ 分析气路耦合, 通过时间差进样, 形成用一台气相色谱仪同时测定 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的系统。

N₂O 分析过程如下:

- a) 首先使十通阀 (V₃) 转至 A 位, 此时 V₃ 的阀孔 2-3、4-5、6-7、8-9、10-1 两两相通, 定量进样管 L₃ 处于装填样品状态, 前置柱 (Co1₃) 处在反吹位置, 分析柱 (Co1₄) 处于清洗状态。
- b) 用注射器将空气样品从 I₃ 推入 V₃, 样品从 V₃ 阀孔 1→10 充满定量管 L₃ 后, 经 3→2 通向浮子流量计放空。V₃ 转至 B 位, 此时 V₃ 的阀孔 1-2、3-4、5-6、7-8、9-10 两两相通, 载气 C₅ 从 V₃ 阀孔 9→10→L₃, 经 V₃ 的 3→4 将 L₃ 中样气吹扫入前置柱 Co1₃, 样品中的 O₂ 与其它成分分离后, 经 V₃ 的 7→8 被 C₅ 带入 N₂O 分析柱, 其余成分 (主要是水汽、CO₂、CFC 等干扰 N₂O 测定的成分) 仍留在 Co1₃ 中。
- c) V₃ 回到 A 位, 载气 3 (C₃, 亦称反吹气) 经 V₃ 的 6→7→Co1₃→4→5→放空, 将 Co1₃ 中的水汽、CO₂、CFC 等反吹出色谱柱, C₅ 与 C₃ 在 Co1₃ 中的流向正好相反。
- d) 与此同时, C₅ 在 Co1₄ 中将 O₂ 与 N₂O 彻底分离, O₂ 经 Co1₄ 到外切阀 V₄, 此时的 V₄ 处于 A 位, 阀孔 1-2、3-4 两两相通, 样品中分离出来的 O₂ 成分经 V₄ 的 1→2→放空。
- e) 当 O₂ 被外切出色谱系统后, V₄ 从 A 位转至 B 位, 此时 V₄ 的 1-4、2-3 两两相通, Co1₄ 分离出的 N₂O 成分经 V₄ 的 1→4→ECD, 从而被 ECD 检测。