

NY

中华人民共和国农业行业标准

NT/T ***—***

生态系统甲烷和氧化亚氮排放通量监测 静态箱法

Method for flux observation of methane and nitrous oxide emissions
from eco-system by static chamber

****-**-**发布

****-**-**实施

中华人民共和国农业农村部 发布

目 次

1	范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
4	监测内容	2
4.1	监测地点信息.....	2
4.2	农田管理信息.....	2
4.3	日排放数据.....	2
5	样点设置原则	2
5.1	样点设置原则.....	2
5.2	降低干扰的措施.....	2
5.3	采样箱制作.....	3
6	气体样品采集和分析操作	3
6.1	监测时间	3
6.2	观测频率	3
6.3	气体样品采集和存放方法	4
6.4	气样中的甲烷和氧化亚氮分析方法	5
7	甲烷和氧化亚氮小时排放通量计算方法	5
7.1	线性和非线性小时通量计算条件和方法	5
7.2	日通量估计方法	6
7.3	季节和年通量估计方法	7
8	数据质量控制	7
8.1	观测数据被判定为无效的条件	7
8.2	无效的小时通量数据的回收和插补	7
8.3	文档管理	7

前 言

本文件按照GB 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部科技教育司提出。

本文件由农业农村部农业资源环境标准化委员会归口。

本文件主要起草单位：中国科学院大气物理研究所，农业农村部农业生态与资源保护总站，中国农业科学院农业资源与农业区划研究所，中国气象局气象探测中心，中国农科院科学院农业环境与可持续发展研究所。

本文件主要起草人：韩圣慧，王睿，董保成，郑循华，邢可霞，王立刚，刘立新，李玉娥，王凯，刘春岩，姚志生，张伟，李思琪

生态系统甲烷和氧化亚氮排放通量监测 静态箱法

1 范围

本文件规定了生态系统甲烷和氧化亚氮排放监测技术的术语和定义、监测内容、样点设置原则、气体样品采集和分析操作、甲烷和氧化亚氮小时通量计算方法以及数据质量控制。

本文件适用于监测农田、林地和草地等生态系统的甲烷和氧化亚氮排放通量监测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

QX/T 164-2012 温室气体玻璃瓶采样方法

QX/T 213-2013 温室气体玻璃采样瓶预处理和后处理方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氧化亚氮 **nitrous oxide**

分子式为 N_2O ，在大气中的滞留时间为114年。主要自然排放源是海洋和土壤的生物过程，人为排放源是农业（含氮肥使用）、生物质燃烧、工业过程和动物饲养。

[QX/T 125-2011，定义4.4]

3.2

甲烷 **methane**

分子式为 CH_4 ，化学性质非常稳定，在大气中的滞留时间约12年。主要排放源是湿地、农业生产（主要是水稻种植）、反刍动物饲养、白蚁、海洋与天然气开采和使用等，主要汇是大气光化学过程。

[QX/T 125-2011，定义4.3]

3.3

采样点 **sampling site**

在监测区域内采集环境样品的准确位置，采样点应该对监测区域具有代表性。

3.4

静态箱 **static chamber**

在采样点采集样品所用的箱子，具有一定的面积和气密性，并附带采样附属用品，材料可用不锈钢、有机玻璃、PVC、聚碳酸酯材料等材料。一般静态箱分底座、中段箱和顶箱。

3.5

静态箱法 **static chamber technique**

又称密闭箱法，是在静态箱内气体与外界不发生任何交换的情况下，测定密闭箱体内被测气体在15~60分钟的浓度变化，最终获得该气体在被测地表上方的交换通量的方法。

3.6

通量 flux

表示物质分子移动量的大小，指某种物质在每秒/每小时内通过每平方厘米的假想平面的摩尔或毫摩尔数。

3.7

数据插补 data Interpolation

采用适合的插补方法对缺失数据或不合格的观测数据进行估计。

4 监测内容

4.1 监测地点信息

包括监测地点的名称、经纬度、以及观测地点的气候特征、土壤性质、主要耕作方式和耕作制度。

4.2 管理信息

对于农田生态系统，包括农作物的移栽/种植/收获时间、灌溉用水量和时间、化肥和有机肥施肥量、施肥时间、施肥方式等。对于草地和森林生态系统，包括植物发芽、开花、结果时间，以及施肥和灌溉时间和数量（如果有）等。

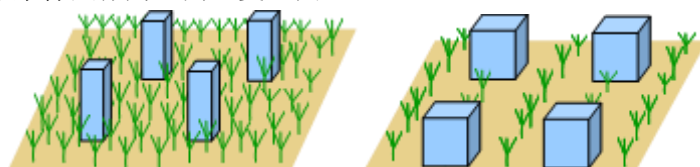
4.3 日排放数据

包括采样时间、采样天气情况、土壤温度、土壤湿度和水深、各采样箱内温度、各采样箱采集气样的甲烷和氧化亚氮的浓度。

5 样点设置原则

5.1 样点设置原则

通常以不少于 3 个采样点作为空间重复（图 1）。



注：左、右图可分别代表匀播和行播作物田的情形，即如主要包括作物行和行间空地两种情形的行播农田，用一个采样箱就可同时覆盖作物行和行间空地两种类型地表

图 1 单个采样点的设置示意图

5.2 降低干扰的措施

5.2.1 栈桥设置

对于土壤水分较多、地面淹水（如稻田）、土壤较疏松、植物生长茂盛等的农田和草地，在到达各个采样箱的必经路径上设置 10 m 左右的栈桥（如图 2）。

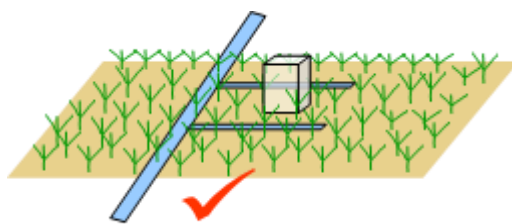


图 2 专为单个重复采样箱架设的栈桥

5.2.2 固定木板/砖路设置

对于地面土壤相对硬实的农田、草地和森林，在每个采样箱底座四周固定放置木板或砖块以供采样操作人员站立，避免采样箱底座外侧四周 50 cm 范围内的土壤、植物和凋落物等免遭踩踏。

5.2.3 植株保护栏

在整个采样箱内及采样箱外四周 50 cm 范围内的植物设置保护栏（如图 3）。



图 3 箱内外植物保护栏

5.2.4 植株保护行

对于农田生态系统，如果试验小区的面积比较小，各小区之间要留出足够面积的保护行（至少 2-3 行），以减轻或避免边缘效应和气体采样频繁操作对农作物生长造成的破坏。

5.3 采样箱制作

参见附录 A

6 气体样品采集和分析操作

6.1 监测时间

在中国华北、华东、中南、华南、东北大部分地区，监测时间为上午 08:00-11:00 之间或下午 17:00-19:00 之间完成；在中国西部，如四川、云南、青海、西藏和新疆等地，监测时间推后 2 个小时；在中国黑龙江省东部，监测时间需提前 2 个小时。凡属于如下情形者，将气体采样调整到一天中最方便野外操作的时间或被测气体通量受到特别关注的时间。这些情形主要包括：

- a) 遇大雨等原因致使不能按时完成采样；
- b) 阴天；
- c) 发生了可刺激气体产生与排放的突发性事件（如施肥、灌溉、排水等）。

6.2 观测频率

每星期观测不少于 1 次。对于以下情况，要实施加密观测（表 1）。当气体通量降低到强排放发生之前的水平时，将测定频率降至每星期 1 次。

表 1 加密观测的情况

情况	加密观测
引起土壤水分状况发生显著变化的事件	
小雨	逐日观测持续 3 天
大雨（热带雨林干季的每场降雨、湿季的初雨、湿季持续晴天一段时间后才发生的降雨）	逐日观测持续 7 天
持续数日降雨	选择在一天中雨小或雨停的时间进行加密观测
灌溉（旱地灌溉，水田或湿地排水，家畜放牧过程中排尿）	逐日观测持续 7 天
引起土壤中速效氮或易分解氮含量发生显著变化的事件	
耕翻、小量追施氮肥	逐日观测持续 7 天
施用化学氮肥、有机肥料、秸秆	逐日观测持续 15 天或更长时间

6.3 气体样品采集和存放方法

6.3.1 气体样品采集

用配有三通阀的 60 mL 或 100 mL 医用塑料注射器进行气体样品采集和储存。气体样品的采样时间持续 30 至 80 分钟，期间每个采样箱共采集 5 个气体样品，并同时记录采样时间、气温和大气压。具体操作步骤如下：

a) 采样点之前的准备工作，包括：

- 1) 检查塑料医用注射器的气密性；
- 2) 准备好记录表，内容包括：
 - 采样日期；
 - 顶箱高度（cm）；
 - 地面淹水深度（cm）；
 - 箱外 5 cm 和 10 cm 深度的土壤温度；
 - 箱外表层土壤 0-6 cm 深度的土壤体积含水量（%）；
 - 气压；
 - 对应于每一个气体样品的采样时间（时:分:秒）；
 - 箱内气温。

b) 采样点检查

- 1) 底座是否有漏气的情形；
- b) 清理平台上的杂物，如树叶、尘土、植物等，确保密封胶完好无损。

6.3.1.3 采样流程

- a) 顶箱错位放置在箱底座的平台上，打开平衡管；
- b) 顶箱安装在底座上，扣上气密性连接扣，关闭平衡管；
- c) 记录密闭时间（记为时:分:秒）；

- d) 采集箱外空气 60ml 作为第一个气样，并记录箱内气温；
- e) 每隔 8 分钟采集第 2~5 个气样：
 - 打开平衡管；
 - 用注射器抽取 10 mL 气体并放掉；
 - 抽取 60 mL 气样，记录时间；
 - 关闭注射器和采样管连接的三通，关闭平衡管；
 - 记录箱内温度；
 - 分别测定 5 cm 和 15 cm 深度的土壤温度。
- f) 气样采集完毕后，用堵头将采样管三通各个出口堵上，将顶箱移开。

6.3.2 气体样品存放

用注射器从密闭采样箱抽取的气体样品，既可直接储存在注射器中，也可转移并储存在预先准备好的真空瓶中。

6.4 气样中的甲烷和氧化亚氮分析方法

参见附录 B

7 甲烷和氧化亚氮小时排放通量计算方法

7.1 线性和非线性小时通量计算条件和方法

7.1.1 满足非线性的小时通量计算条件的条件

密闭罩箱期间的气体浓度观测数据同时满足以下条件时，采用非线性算法估算通量：

- a) 5 次浓度观测数据全部有效 ($n = 5$)；
- b) 非线性相关系数 (R_{NL}) 大于 0.878 (回归关系统计显著，即 $p < 0.05$)；
- c) R_{NL} 和线性相关系数 (R_L) 之差 ($R_{NL} - R_L$) 大于 > 0.001 ，或 $k_2 > 0.01$ ；
- d) 非线性拟合给出的采样箱密闭阶段的初始气体浓度变化率 ($k_1 - k_2 C_0$) 大于线性拟合给出的采样箱密闭阶段的平均气体浓度变化率。

7.1.2 满足线性通量计算条件的条件

密闭罩箱期间的浓度观测数据能够同时满足以下条件时，采用线性算法估算通量：

- a) 不符合采用非线性算法的上述条件；
- b) 线性回归关系统计显著 (即 $p < 0.05$)：5 次浓度观测值全部都有效 ($n = 5$) 时， R_L 大于 0.87；或只有 4 次观测值有效 ($n = 4$) 时， R_L 大于 0.94；或只有 3 次浓度观测值有效 ($n = 3$) 时， R_L 大于 0.996。

7.1.3 小时排放通量的计算方法

对于非线性算法：

$$F_{NL} = \frac{(k_1 - k_2 \times C_0) \times M}{A} \times \frac{V}{V_0} \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T \times c} \quad (1)$$

式中：

F_{NL} ——非线性算法的目标气体通量，单位： $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ；
 $k_1 - k_2 \times C_0$ ——密闭采样箱之初的气室内目标气体浓度的瞬时变化速率，单位： $\mu\text{L L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ；
 A ——采样箱底面积，单位：平方米（ m^2 ）；
 M ——目标气体的摩尔质量，单位： g mol^{-1} ，以纯碳或氮计；
 V ——采样箱气室体积，单位：立方米（ m^3 ）；
 V_0 ——标准状况下目标气体的摩尔体积，单位： 22.4 L mol^{-1} ；
 T 和 P ——分别是采集气体样品时的气室空气温度和气压（因采样箱具有绝热和气压平衡管设计，认为可用箱外空气温度和气压的测定值来代替），单位：K（温度单位），hPa（气压）；
 T_0 和 P_0 ——标准状况下的气温（273K）和气压（1013hPa）；
 c ——量纲转换系数；
 参数 k_1 和 k_2 的值由气室内气体浓度测定值随采样时间而变化的最小二乘法拟合结果给出。

对于线性算法：

$$F_L = \frac{a \times V}{A} \times \frac{M}{V_0} \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T \times c} \quad (2)$$

式中：

F_L ——线性算法的目标气体通量，单位： $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ；
 a ——采样箱密闭期间气室内目标气体浓度的平均变化率，单位： $\mu\text{L L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ；
 V ——采样箱气室体积，单位：立方米（ m^3 ）；
 A ——采样箱底面积，单位：平方米（ m^2 ）；
 M ——目标气体的摩尔质量，单位： g mol^{-1} ，以纯碳或氮计；
 V_0 ——标准状况下目标气体的摩尔体积，单位： 22.4 L mol^{-1} ；
 T 和 P ——分别是采集气体样品时的气室空气温度（单位：K）和气压（单位：hPa）（因采样箱具有绝热和气压平衡管设计，认为可用箱外空气温度和气压的测定值来代替）；
 T_0 和 P_0 ——标准状况下的气温（273K）和气压（1013hPa）；
 c ——量纲转换系数；

7.2 日通量估计方法

7.2.1 基于每日单次或多日一次的小时通量人工观测值估计日排放通量

间歇式人工观测通常是每天或每几天进行一次观测，每次观测时间（当地时间上午8~10时或下午5~7时）能代表日平均值排放状况，采用公式(3)计算。

$$E = F \times 24 \quad (3)$$

式中：

F ——小时通量，单位： $[\text{mg C 或 } \mu\text{g N}] \text{ m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ）乘以24小时而转换成；
 E ——日通量，单位： $[\text{g C 或 mg N}] \text{ m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ）；
 24——一天的小时数。

7.2.2 基于每日多次小时通量观测值估计日通量

对于每日有多次小时通量观测结果的情形，首先采用平均值内插法，用相近两次观测的平均值填补缺失小时通量，然后再用逐时累加法估计日通量。具体方法如下：

$$E|_{x_{\text{est}}=0} = k \times \sum_{i=1}^{n+1} [X_{i-1} + (t_i - t_{i-1} - 1) \times (X_{i-1} + X_i) / 2] \quad (4)$$

公式 (3) 和公式 (4) 中:

E ——表日通量 (单位: $[\text{g C 或 mg N}] \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) 或季/年通量 (单位: $[\text{kg C 或 kg N}] \text{ ha}^{-1} [\text{yr}^{-1} \text{ 或 season}^{-1}]$);

k ——单位换算系数;

N ——每日的有效小时通量观测次数或每季/每年拥有有效日通量观测值的天数;

X_i ——第 i 次观测的小时通量值 (单位: $[\text{mg C 或 } \mu\text{g N}] \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) 或第 i 天基于小时通量观测结果估计的日通量值 (单位: $[\text{g C 或 mg N}] \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$);

t_i ——对应于 X_i 的日期。

7.3 季节和年通量估计方法

季节通量和年通量为日通量在季节或年的时间尺度上的累加获得。对于没有观测数据的日通量, 采用节 8.2b 来插值, 然后采用公式 (4) 计算获得季节/年通量。

8 数据质量控制

8.1 观测数据被判定为无效的条件

当以上数据都不满足节 7.1a 线性算法和节 7.1b 非线性算法的条件时, 测定数据无效。

8.2 无效的小时通量数据的回收和插补

8.2.1 部分无效通量数据的回收处理

对于无效通量数据, 如果满足数据回收的原则, 该数据被回收利用, 如果不满足数据回收的原则, 则要删除该无效通量数据, 并根据有效通量数据的范围, 进行数据的随机差补。

针对部分被拒绝的通量数据 (指浓度-时间关系的线性和非线性拟合均未达到统计性显著), 如果满足如下 2 个条件, 其线性算法得到的通量数据可以直接回收。

a) 若回收通量的绝对值介于通量的检测限范围之内, 则该通量保留;

b) 若回收通量的绝对值超过通量的检测限范围, 而与其前后 (指同一采样位置在不同时间的测定值) 或左右 (指不同重复观测位置在同一时间的测定值) 的通量值一致 (正负符号相同, 通量绝对值很接近), 该通量可保留 (数据即该被回收), 否则, 数据不可被回收。

8.2.2 不可回收的无效通量数据的插补处理

对于不满足节 8.2a 提出的数据回收条件的通量数据, 该数据被视为无效通量数据, 属于不可回收范围, 需要进行数据插补处理。插补数据只用于计算季节或年的累积排放量。插补方法如下:

a) 对于其前后 (指同一采样位置在不同时间的测定值) 或其左右 (指不同重复观测位置在同一时间的测定值) 的通量测定值有正、有负的情形, 直接用上述通量数据正负范围内的随机数进行插补;

b) 对于其他情形, 直接用其前后或其左右的测定数据平均值进行填补。

8.3 数据信息收集

建立统一表格管理文件，记录如下信息：附录 C

- a) 田间管理事件：如播种、移栽、收获、翻耕等；
- b) 施用无机肥事件：施肥日期、肥料种类、施肥量（公斤氮/公顷）、施肥方法；
- c) 施用有机肥事件：施肥日期、肥料种类、施肥量（公斤氮/公顷和公斤碳/公顷）、施肥方法；
- d) 灌溉事件：灌溉日期、灌溉类型（包含喷灌、滴灌、漫灌等）、灌溉量。

附录 A

(规范性)

针对不同农作物的采样箱制作

A.1 监测低矮农作物甲烷和氧化亚氮排放的采样箱

低矮农作物，最大植物高度不超过 1.5 m，例如水稻、小麦等。其采样箱示意图（如图 A.1）。

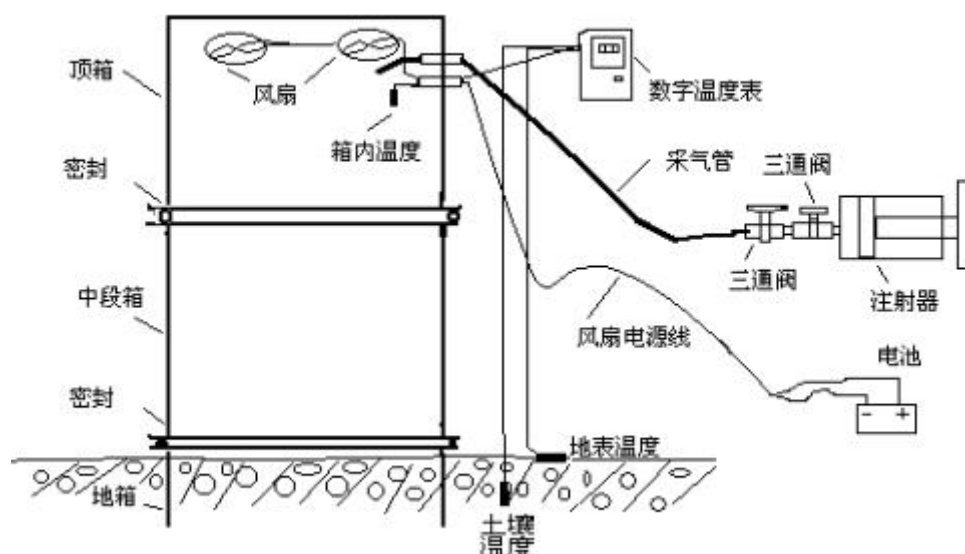


图 A.1 低矮农作物采样箱构造示意图

- a) 采样箱结构：包括底座、中段箱、顶箱
- b) 采样箱材质：底座用厚 3mm 的 304 或 201 不锈钢，顶箱和中段箱可采用不锈钢、有机玻璃、PVC、聚碳酸酯材料。

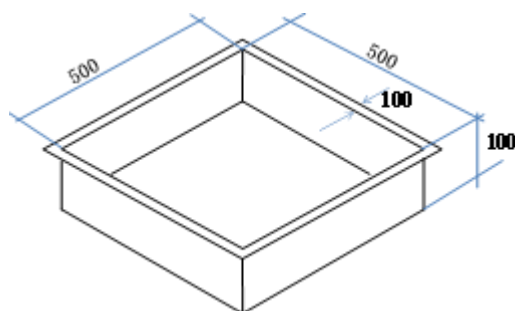


图 A.2 旱地采样箱底座示意图

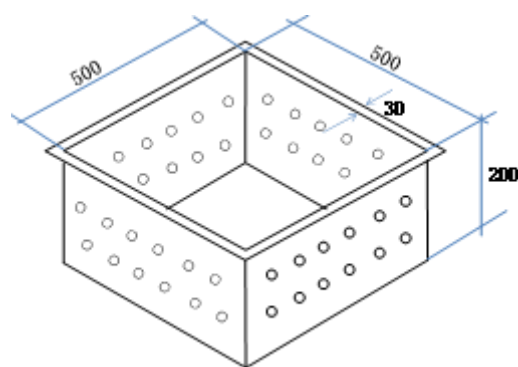


图 A.3 水稻田采样箱底座示意图

- c) 采样箱底座：旱地用底座为 500 mm × 500 mm × 100 mm，上端有与顶箱或中段箱连接的 30mm 宽平台，下端为刃口，以便插入土壤中保持密闭性（图 A.2）。水田用底座 500 mm × 500 mm × 200 mm。考虑到在有泥底层的水田，应保持水分、养分、微生物和水生动物在箱底座壁两侧之间的正常交流，箱底座的下半截的每个侧壁上留有 10 个左右的孔（直径 30mm 左右）（图 A.3）。永久性底座应该在第一次采样前至少 24 小时安装。

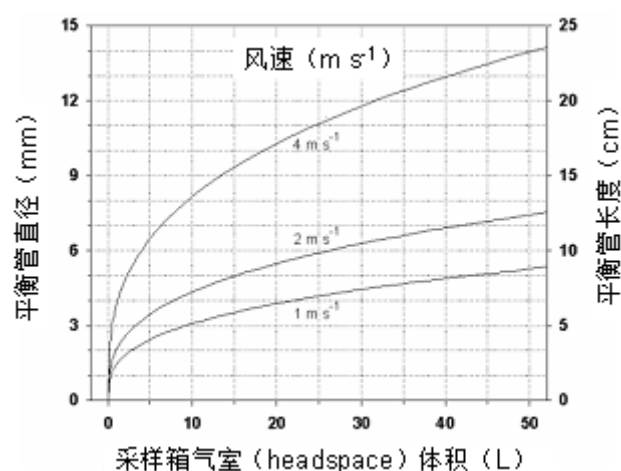


图 A.4 静态箱的气压平衡管直径 (D, mm) 和长度 (L, cm)

与箱气室体积 (V, L) 和风速 (u, m s⁻¹) 的定量关系

(由当地平均风速和采样箱气室体积, 计算气压平衡管直径和长度的表达式分别为:

$$\text{直径 } D = (2.84u + 2.17) - (2.37u + 1.37)\exp[-(0.0035u + 0.054)V]$$

$$\text{长度 } L = (4.73u + 3.62) - (3.95u + 2.28)\exp[-(0.0011u^2 + 0.009u + 0.049)V]$$

d) 采样箱顶箱: 采用方形结构 (图 A.1 中顶箱), 几何尺寸为 500 mm×500 mm×500 mm, 要求采用弹性密封条与底座或中段箱密封, 需在箱体下端做有 30 mm 宽的平台, 上粘有密封胶条。箱内顶部对角安装两个风扇 (直径 15 cm 左右、用 12 或 24 VDC 驱动风扇)。农作物高度未超过 1 米时, 采样时不启动风扇。箱体外要覆盖一层 1 cm 厚度的发泡隔热材料, 或贴有反光锡箔材料。箱壁侧面接采样管和温度探头。箱体两侧各安装一个把手, 方便搬运。箱体上侧壁或顶壁上安装气压平衡管 (采用软硅胶管), 能弯折使其密封。平衡管的具体规格受箱子体积以及风速的影响 (图 A.4), 用图 A.4 说明中提供的数学表达式来根据当地平均风速和采样箱气室体积计算平衡管的直径和长度。

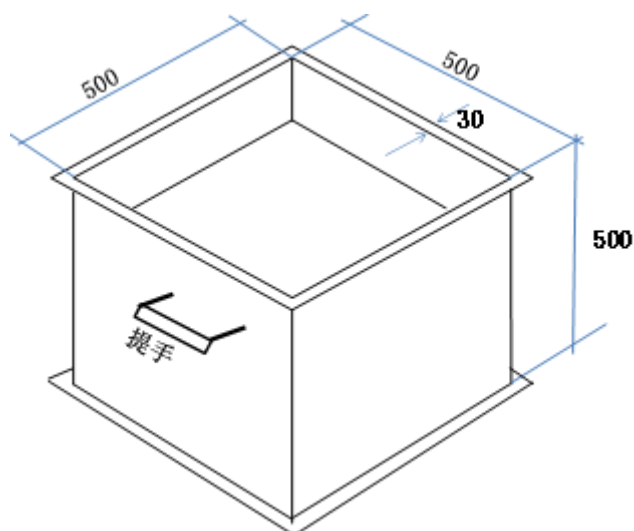


图 A.5 采样箱中段箱示意图

e) 采样箱中段箱: 对于最大高度超过 0.5 m 的农作物, 要配置 1~2 个中段箱。箱壁材料和几何尺寸均和顶箱相同, 即 500 mm×500 mm×500 mm, 没有顶壁和底, 在箱壁上沿和下沿端有 30 mm 宽的平台, 用于固定密封胶条与顶箱和底座实现气密性连接 (图 A.5)。当使用中段箱时, 所采用平衡管规

A.2 监测高秆农作物甲烷和氧化亚氮排放的采样箱

a) 选择 1——组合式采样箱

箱体盖地面积在 0.2~1 平方米之间,并确保观测时箱内气室体积 (cm³)与箱底面积 (cm²)之比大于 10;

采样过程中，顶箱的两个部分之间，顶箱与底座之间，以及顶箱与植株茎秆之间的气密性连接，均通过在接缝处使用弹性材料来实现（图 A.6）。

A schematic diagram of a plant growth chamber. The diagram shows a cross-section of the chamber with a plant growing inside. The plant has a main stem (11) and several leaves. The chamber is divided into two main sections by a horizontal partition (5). The upper section contains the plant. The lower section is a root zone. The root zone is filled with a medium (9) and has a drainage system (7) at the bottom. The chamber is sealed with a lid (6) and has a gas inlet/outlet (4) and a light source (3) on the right side. The chamber is supported by a base (1) and has a temperature control system (2) on the left side. The diagram is labeled with numbers 1 through 11.

1. 不锈钢顶箱壁; 2. 气压平衡管; 3. 采样管及三通阀; 4. 温度传感器; 5. 外壁上的隔热材料;
6. 不锈钢平台; 7. 弹性密封材料; 8. 弹性密封材料; 9. 土壤表面; 10. 不锈钢底座壁; 11. 植株

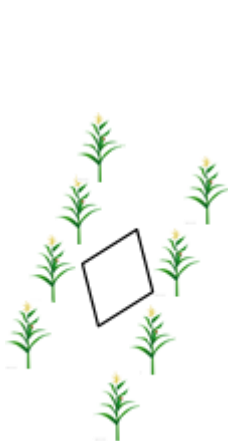


图 A.7 行间采样箱位置示意图

附录B

(资料性)

B.1 测量仪器及设备

a) 气相色谱仪：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）、分析用色谱柱和前置柱；

b) 检测分析系统：包括气源部分、自动进样部分和分析检测部分；

c) 计算机：带有色谱用工作站软件；

d) 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，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。

A.2 气相色谱分析条件

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

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

A.2 检测分析系统

包括气源部分、自动进样部分和分析检测部分；

A.3 气源部分

包括载气、燃烧气、助燃气、补气和标准气体。

a) 载气：高纯氮气（纯度 99.999%）

b) 燃烧气：高纯氢气（纯度 99.999%）

c) 助燃气：压缩空气（用高压钢瓶或空气压缩机提供）

d) 补气：10% CO_2 （以高纯氮气为底气）

e) 标准气体：从国家拥有特种气体资质的机构和商家订购的混合气体。

单点定标的标气要求 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。

标准曲线定标需要 CH_4 、 N_2O 和 CO_2 各 5 种浓度的标准气或标准混合气。同样, 标气需经过能溯源的国家标准气体再标定。

A. 4 自动进样部分

包括进样阀和电磁阀 (图 A. 1)

A. 5 分析检测部分

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)。 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的分析采用相互独立的进样与分离气路, 其中 CO_2 和 CH_4 采用单阀单柱进样分离气路, 共用同一个检测器 FID; N_2O 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、运行流程如下:

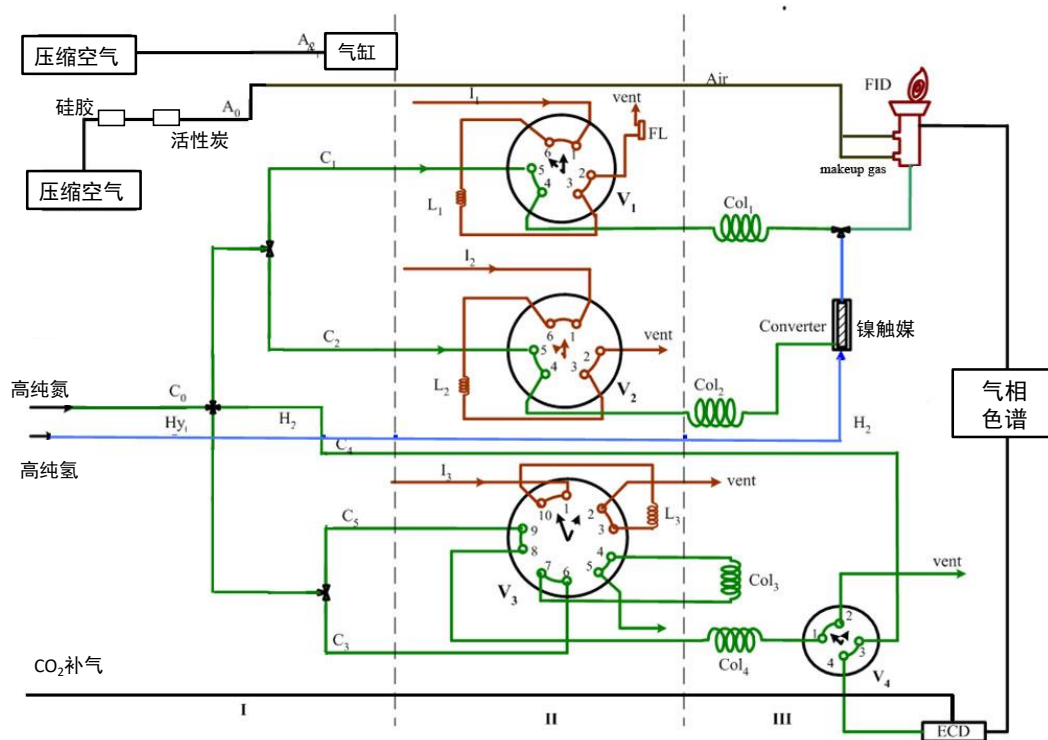


图 A. 1 气相色谱法检测甲烷、氧化亚氮和二氧化碳的分析气路图

A. 5. 1 甲烷 (CH_4) 分析流程

a) 如图 A. 1, 首先使六通阀 1 (V_1) 处于样品装填位置 (A 位), 此时 V_1 的阀孔 2→3、4→5、6→1 两两相通;

b) 用注射器将样气从进样口 (I_1) 推入 V_1 , 样气经 V_1 阀孔 1→6 充满定量管 L_1 , 经 V_1 阀孔 3→2, 最终经浮子流量计 (FL) 放空;

c) 转动 V_1 使其切换到样品分析位置 (B 位), 此时 V_1 的阀孔 1→2、3→4、5→6 两两相通;

d) 载气 C_1 从 V_1 的 5→6 通过 L_1 再经 3→4 将样品注入色谱柱 1 ($Co1_1$)。气体样品中的 CH_4 在 $Co1_1$ 中与其它成分分离后进入 FID 检测。

A. 5.2 二氧化碳 (CO_2) 分析流程

如图 A. 1, 气体样品中 CO_2 进样、分离、检测的整个过程与 CH_4 相似, I_2 、 V_2 、 $Co1_2$ 组成了 CO_2 分析气路, C_2 为该气路的载气, 最终将 CO_2 成分推入镍触媒转化器, 在 375℃ 高温下被 H_2 还原定量转化成 CH_4 后被 FID 检测。

A. 5.3 氧化亚氮 (N_2O) 分析流程

N_2O 分离、检测过程与 CO_2 和 CH_4 区别较大。采用双阀双柱自动进样、反吹、分离和切换气路, 使 O_2 、 CO_2 等大量的干扰物质与 N_2O 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 N_2O 进入分析柱后, 被留在前置柱中, 之后将其反吹出系统。将 N_2O 分析系统与 CO_2 和 CH_4 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 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的系统。

N_2O 分析过程如下:

a) 首先使十通阀 (V_3) 转至 A 位, 此时 V_3 的阀孔 2-3、4-5、6-7、8-9、10-1 两两相通, 定量进样管 L_3 处于装填样品状态, 前置柱 ($Co1_3$) 处在反吹位置, 分析柱 ($Co1_4$) 处于清洗状态;

b) 用注射器将空气样品从 I_3 推入 V_3 , 样品从 V_3 阀孔 1→10 充满定量管 L_3 后, 经 3→2 通向浮子流量计放空。

c) V_3 转至 B 位, 此时 V_3 的阀孔 1-2、3-4、5-6、7-8、9-10 两两相通, 载气 C_5 从 V_3 阀孔 9→10→ L_3 , 经 V_3 的 3→4 将 L_3 中样气吹扫入前置柱 $Co1_3$, 样品中的 O_2 与其它成分分离后, 经 V_3 的 7→8 被 C_5 带入 N_2O 分析柱, 其余成分 (主要是水汽、 CO_2 、CFC 等干扰 N_2O 测定的成分) 仍留在 $Co1_3$ 中;

d) V_3 回到 A 位, 载气 3 (C_3 , 亦称反吹气) 经 V_3 的 6→7→ $Co1_3$ →4→5→放空, 将 $Co1_3$ 中的水汽、 CO_2 、CFC 等反吹出色谱柱, C_5 与 C_3 在 $Co1_3$ 中的流向正好相反;

e) 与此同时, C_5 在 $Co1_4$ 中将 O_2 与 N_2O 彻底分离, O_2 经 $Co1_4$ 到外切阀 V_4 , 此时的 V_4 处于 A 位, 阀孔 1-2、3-4 两两相通, 样品中分离出来的 O_2 成分经 V_4 的 1→2→放空;

f) 当 O_2 被外切出色谱系统后, V_4 从 A 位转至 B 位, 此时 V_4 的 1-4、2-3 两两相通, $Co1_4$ 分离出的 N_2O 成分经 V_4 的 1→4→ECD, 从而被 ECD 检测。

A. 6 测量步骤

气相色谱仪应在检测前一天开机稳定。

A. 6.1 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。

A. 6.2 打开检测器

- a) 打开气相色谱工作站软件;
- b) 待氢火焰离子化检测器 (FID) 升至设定温度 (必须大于 150℃) 后, 给 FID 点火;
- c) 等待电子捕获检测器 (ECD)、镍触媒温度升至设定温度。

A. 6.3 色谱仪基线

FID 和 ECD 基线趋于平稳, 一般 FID 基线在 15-20, ECD 基线在 110-150。

A. 6.4 检查注射器气密性

拔带有三通阀密闭注射器活塞到大约 20 mL 的位置后, 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。

A. 6.5 仪器稳定性评估

- a) 用带三通开关阀的气袋抽取室外空气约 500 mL, 关阀保存;
- b) 用带三通阀的注射器从气袋中抽 10 mL 左右的气体, 清洗气袋和注射器连接处的气路, 清洗次数 3 次;
- c) 用带三通阀的注射器从气袋中抽 60 mL 左右的气体, 连续进样 5~6 次, 对仪器稳定性进行评估; 当这些平行样品 CH_4 、 CO_2 和 N_2O 峰面积的变异系数均小于 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。

A. 6.6 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。

A. 6.6.1 常压标气制备

在常压条件下, 用注射器取出标气注入气相色谱进行分析。常压力标气的准备方法和步骤:

- a) 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;
- b) 将气袋与标气连接, 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;
- c) 向气袋中放入大约 400 mL 标气。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。

A. 6.6.2 标定方式

当气相色谱响应信号随气体浓度变化的关系直线在纵坐标上的截距接近于 0, 可采用单点定标进行标定。否则, 应用不同浓度梯度的标准气体制作工作曲线来标定目标气体浓度。

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测定过程中, 每天需要制作一条新的工作曲线, 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, 来评估和修正标准曲线的漂移。

A. 7 气样分析

A. 7.1 气样浓度范围

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。

A. 7.2 气样分析步骤

用注射器从钢瓶或气袋中抽取气体的步骤如下:

- a) 气体进样口前安装带有气相色谱专用的玻璃纤维的二通阀或三通阀过滤头。每个月需要更换一次填充的玻璃纤维。
- b) 通过三通阀将 100mL 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;
- c) 打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;
- d) 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;
- e) 抽取 100 mL 气袋气或钢瓶存储的气样。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, 确保气密性, 往进样口中缓慢推入气体样品, 在 N₂O、CH₄ 和 CO₂ 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 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), 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。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。

A. 8 仪器维护

气相色谱仪检测完当天的气体样品后, 需烤柱过夜, 将分析柱中的杂质清理出去。

- 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

A. 9 甲烷、氧化亚氮、二氧化碳气体浓度计算

A. 9.1 单点定标的检测气体浓度

$$C_i = \frac{C_0}{A_{0i}} \times A_i \dots\dots\dots (1)$$

式中,

C_0 : 标气浓度, 单位为 μmol mol⁻¹;

C_i : 检测气体 i 的浓度;

$\overline{A_{0i}}$: i 标气的峰面积平均值;

A_i : 检测气体 i 的峰面积,

i : 气体, 包括甲烷 CH₄、氧化亚氮 N₂O 或二氧化碳 CO₂。

A. 9.2 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

$$C = a \times A + b \cdots \cdots \cdots (2)$$

式中,

C : 检测气体的浓度, 单位为 $\mu\text{mol mol}^{-1}$;

A : 检测气体的峰面积;

a 和 b : 标准气体线性回归系数。

附录C

(资料性)

农田甲烷和氧化亚氮排放数据文件 GHGs flux.xlsx

甲烷和氧化亚氮排放检测的原始数据，包括观测日期、日平均大气压、采样时的天气、采样时间、采样时箱内气温、土壤 5cm 深度的温度(°C)、土壤 0~6cm 深度的湿度(%V/V)、箱内地面淹水深度(cm)、底座高于土壤表面的高度(cm)、采样箱的高度(cm)、测样气相色谱仪编号、标气浓度(mmol/mol)、标气峰面积、待测样气的峰面积。

甲烷和氧化亚氮通量数据表是 excel 公式链接生成的数据表(文件名: GHGs flux.xlsx)，用于展示上述温室气体日检测的通量数据，以及之前输入的重要信息数据(如箱内温度、土壤温度、土壤湿度和水深等数据)。

参 考 文 献

- [1] 郑循华, 王睿著, 2017. 《陆地生态系统-大气碳氮气体交换通量的地面观测方法》——(静态箱-气相色谱法观测 CH_4 和 N_2O 通量的方法与数据质量控制规范), 气象出版社.
- [2] 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