ICS 01.040.01

CCS Z 00

|  |
| --- |
|  |

DB61

陕西省地方标准

DB 61/T XXXX—20XX

|  |
| --- |
|  |

温室气体14CO2手工监测技术规范

Technical specification for manual monitoring of greenhouse gas 14CO2

（征求意见稿）

2022 - XX - XX发布

20XX - XX - XX实施

陕西省市场监督管理局   发布

目  次

[前  言 I](#_Toc3374)

[1 范围 1](#_Toc31190)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc16301)

[3 术语和定义 1](#_Toc5474)

[4 方法原理 2](#_Toc6621)

[5 试剂和材料 2](#_Toc31942)

[6 设备与仪器 3](#_Toc6510)

[7 样品采集 5](#_Toc7980)

[8 样品保存和运输 6](#_Toc5643)

[9 样品前处理 6](#_Toc21835)

[10 分析测试 6](#_Toc27497)

[11 质量保证和质量控制 7](#_Toc18304)

[附录 A（资料性附录）相关记录表格示例 9](#_Toc6711)

前  言

本文件按GB/T 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》给出的规则起草。

本文件由陕西省生态环境厅提出并归口。

本文件起草单位：陕西省环境监测中心站、中国科学院地球化学研究所、铜川市环境监测站、陕西省标准化院。

本文件主要起草人：杨震、范智超、牛振川、阎占强、曹磊、张霖琳、王启元、张扬。

本文件为首次发布。

本文件由陕西省环境监测中心站负责解释。

联系信息如下：

单位：陕西省环境监测中心站

电话：029-85429112

地址：陕西省西安市雁塔区西影路106号

邮编：710054

温室气体14CO2手工监测技术规范

1. 范围

本文件规定了温室气体碳同位素手工监测的方法原理、点位布设、样品采集、保存与运输、前处理、分析测试、质量保证和质量控制等内容。

本文件适用于指导碳同位素手工监测工作。

1. 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）的有效版本适用于本文件。

GB/T 10544 PU高压软管及软管组合件

GB/T 31705 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 34286 温室气体 二氧化碳测量 离轴积分腔输出光谱法

GB/T 34415 大气二氧化碳（14CO2）光腔衰荡光谱观测系统

GB 42590 民用无人驾驶航空器系统安全要求

EJ/T 1008 空气中14C的取样与测定方法

HG/T 2899 聚四氟乙烯材料

HJ 194 环境空气质量手工监测技术规范

HJ 664 环境空气质量监测站点布设技术规范（试行）

QX/T 67 本底大气二氧化碳浓度瓶采样测定方法——非色散红外法

QX/T 164 温室气体玻璃瓶采样方法

QX/T 213 温室气体玻璃采样瓶预处理和后处理方法

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

* 1. 14CO2

由元素碳14同位素构成的二氧化碳分子，即14CO2，其中碳14的原子核由6个质子和8个中子组成。

* 1. 手工监测 manual monitoring

在监测点位用采样装置采集一定时段的环境空气样品，将采集的样品用分析仪器处理、分析的过程。

* 1. 瓶采样 bottle sampling

以硬质玻璃为容器，采集特定时间段的大气样品，并在一定运输和保存时间内，能保持样品中温室气体成分和浓度不变的采样技术。

* 1. 气袋采样 bag sampling

以低吸附性和低气体渗透率的氟聚合物薄膜为采样容器，采集特定时间段的大气样品，并在一定运输和保存时间内，能保持样品中气体成分和浓度的采样技术。

* 1. 标准样品 reference materials

具有一种或多种规定特性足够均匀和稳定、通过技术评审且附有使用证书的样品或材料，主要用于校准和检定监测分析仪器、评价和确定其他样品的特性值。

1. 方法原理

大气中的CO2经低温分离纯化后，在铁粉催化下，使用锌粒或氢气等还原剂将CO2还原成石墨，制成碳靶，将碳靶样品和同位素标准品以一定的顺序置于加速器质谱进行分析，经过同一样品的13C测定值分馏校正后，得到大气样品中CO2的14C值。

锌还原法是将大气CO2收集管与还原反应装置相连接，使用电炉对还原反应管进行加热，使纯化的CO2气体与Zn粒管中的Zn粒加热生成CO，然后在Fe粉管中与Fe粉表面发生还原反应，将CO2还原成石墨，附着在Fe粉表面。

氢还原法是将纯化好的CO2气体用液氮冷阱转移入已放入Fe粉并预抽真空的石英玻璃管回路中，混入一定比例的H2，进行加热催化反应，形成的石墨附着在Fe粉表面。

各方法的化学反应公式如下：

a）锌还原法（简称锌法）：

 （1）

 （2）

b）氢还原法（简称氢法）：

 （3）

 （4）

 （5）

1. 试剂和材料
   1. 标准样品
      1. 14C 主标样，一般为国际草酸OX-II，用于加速器质谱法（AMS）测量比对基准及检测测量精度；
      2. 14C 次级标样，选择中国糖碳（CSC），用于检测AMS测量样品的准确性；
      3. 14C 监控本底；可选择无烟煤，用于扣除制样和AMS测量过程的本底。
   2. 反应试剂

反应试剂应符合以下要求：

1. 催化剂：铁粉，纯度 ≥ 99.999%；
2. 还原剂：锌粒，纯度 ≥ 99.999%

氢气，纯度 ≥ 99.999%。

* 1. 冷阱材料

包括液氮和乙醇。

* 1. 辅助耗材
     1. CO2收集管：应选择阀门密闭性强高硼硅带阀门玻璃管进行制作；
     2. 石墨合成管：应选择熔点大于1100℃的石英玻璃管进行制作；
     3. 标准样品反应管：应选择熔点大于1100℃的石英玻璃管进行制作；
     4. 助燃气体：应选择纯度≥99.99%的氧气，通入标准样品密封反应管。

1. 设备与仪器
   1. 采样系统

6.1.1高塔采样系统

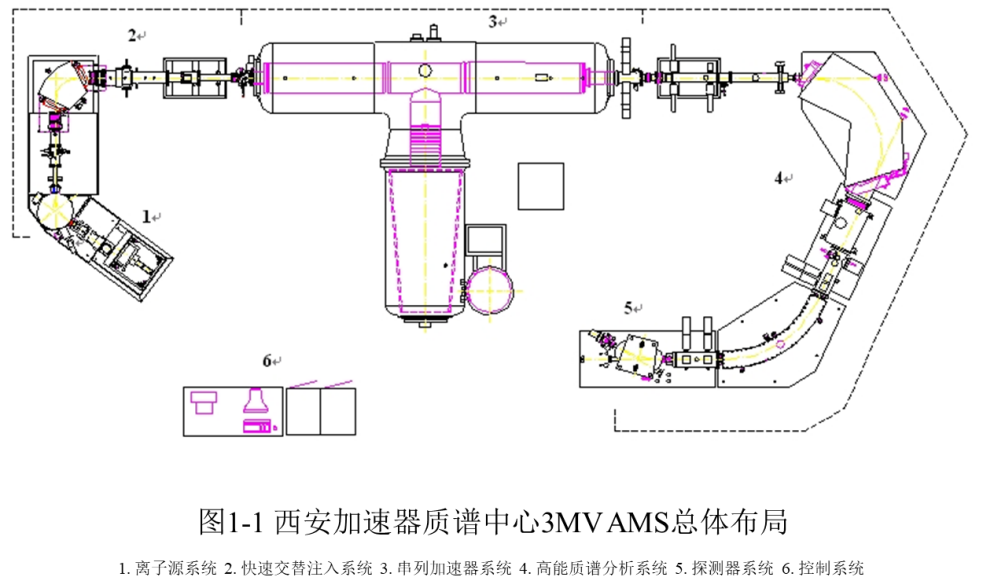
高塔采样系统至少应包括采样泵、采样容器、供电设备（包括蓄电池、外接电源）、压力表和流量控制装置（如转子流量计）等。可购置商品化设备，也可自组装。

6.1.2 无人机采样系统

无人机采样系统至少应包括采样泵、采样容器、供电设备（包括蓄电池、外接电源）、压力表、流量控制装置（如转子流量计）、气动软管、无人机等。可购置商品化设备，也可自组装。

* 1. AMS测试系统

用于测量14C的加速器质谱系统，测量精度为2.0‰。加速器质谱系统由离子源系统、快速交替注入系统、串列加速器系统、高能质谱分析系统、探测器系统和控制系统组成。由实验室自主设计，各装置在细节处有一定差异，但基本原理一致，参考加速器质谱仪系统示意图（图1）所示。

标引序号说明：

1. 离子源系统；
2. 快速交替注入系统；
3. 串列加速器系统；
4. 高能质谱分析系统；
5. 探测器系统；
6. 控制系统

图1 加速器质谱系统构造示意图

* 1. 采样塔

采样塔采样口距塔基的相对高度在50 m以上，采样口周围水平面保证360°的捕集空间。

* 1. 流量控制

用于采样流量控制、压力调节，一般由流量控制设备、压力调节装置等部件组成。

* 1. 除水冷阱

用于去除样气中的水汽，避免水汽对温室气体监测产生影响。制冷工作温度≤-50℃，除水后样品气体绝对湿度小于0.05%。

* 1. 采样容器

可使用5 L以上密封性良好的气体采样袋，也可使用4 L以上的玻璃采样瓶（瓶体外侧应有防爆保护层），若样品CO2浓度较高且采样容器压力较大，则可适当减小采样容器体积。

* 1. 采样管

应选用对CO2无污染、无吸附或不发生反应，并应满足HG/T 2899-1997相关的规定。其内径一般为5 mm至10 mm。

* 1. 变径接头

应选用对CO2无污染、无吸附或不发生反应的材质，宜为不锈钢。

* 1. 14CO2纯化系统

可由实验室自行搭建，也可购置商品化设备。主要部件包括机械泵、真空计、压力计、真空管道、无油脂阀门、各种口径连接件、气体流量控制器、针阀、液氮冷阱、除水冷阱（-90℃～-78℃）等。该系统主要用于分离大气中的CO2气体，收集提纯到的CO2气体，测量收集到的CO2气体压力，根据压力计算碳质量，将收集到的适量CO2气体转移至石墨合成管或还原反应装置，用于合成石墨。

* 1. 铝制靶

用于将石墨化反应生成的石墨固定的铝制靶材。

* 1. 压靶机

将合成的石墨压进铝制靶中的设备。

1. 样品采集
   1. 点位布设

点位布设应符合HJ 664的规定，并满足以下要求

1. 点位数量：至少需设置一个城市点位；
2. 捕集空间：采样口周围水平面尽可能保证360°以上的捕集空间；
3. 采样位置：优先布置在开放式采样塔上；
4. 采样高度：采样口距离地面相对高度在50米至100米；
5. 空气样品：保证采集充分混合的环境空气；
6. 其他因素：避免受到局地人为和自然源汇影响。
   1. 采样时间频次

应选取大气混合均匀、对流最旺盛、混合层高度最高的时段进行监测，一般可在14时至15时之间进行采样。不宜在降水、沙尘等不利天气条件开展监测。

建议至少每周采样1次，若不具备条件，则可适当降低采样频次。

* 1. 采样方式

宜为高塔采样或无人机采样。

* 1. 采样
     1. 气路连接

气路连接包括地面采样系统和无人机采样系统，其中

1. 地面采样系统：地面处采样管连接采样泵、流速测量装置、采样容器等。每次采样前，封闭采样泵至采样容器的气路及部件检查气密性。对于双口采样容器，设置平行样的串联采集气路；对于单口采样容器，设置平行样的并联采集气路。
2. 无人机采样系统：将采样泵固定于无人机机体上，与气动软管、压力表、流速测量装置、采样容器等密封联接，在无人机启动时，气泵启动，保证气体正常在气动软管中流动，封闭采样泵至采样容器的气路及部件检查气密性。对于双口采样容器，设置平行样的串联采集气路；对于单口采样容器，设置平行样的并联采集气路。
   * 1. 采样系统冲洗

应首先启动采样泵，打开采样容器的进气口和出气口的密封旋塞。在采样系统气路完全开通情况下，在一定流速下（样品从采样口至采样容器的驻留时间不超过5 min）对采样容器和连接管路进行充分冲洗，冲洗体积一般不小于采样容器体积的10倍。

* + 1. 样品采集

应在冲洗结束后，关闭采样容器的出气口，利用采样泵将空气样品采集进采样容器。采样容器内气量达到预定量（根据采样容器体积及样品分析量的要求确定，至少1.1倍大气压以上）后，关闭采样泵并立刻拧紧采样容器的进气口。从采样系统上卸下采样容器，标注样品标识，放回装运箱。样品采集时，应记录监测点位信息、采样设备运行状况、采样容器信息、采样时间、气象条件、人员信息、采样过程的天气条件和污染活动等相关信息。气象参数包括采样点环境温度、气压和相对湿度，有条件的可观测风向和风速等气象参数，气象条件监测应符合HJ 194的规定。

1. 样品保存和运输

采样容器在采集样品后在常温条件下保存和运输。运输过程中应避免磕碰、泄漏和污染，样品应尽快送至实验室，

完成样品采集后，采样容器在常温条件下保存并尽快运送到实验室，运输过程应避免磕碰、泄露和污染。气袋采样样品应在3 d内完成制样，瓶采样样品应在结束后15 d内完成制样。

1. 样品前处理
   1. 实验前准备
      1. 大气CO2浓度的测定

不同测定方法应符合一下规定

1. 光腔衰荡光谱法，参考GB/T 34415；
2. 离轴积分腔输出光谱法，参考GB/T 34286；
3. 气相色谱法，参考GB/T 31705；
4. 非色散红外光谱法，参考QX/T 67；

采样点位有CO2自动监测设备时，可采用样品采集时同步自动监测的CO2浓度数据。

测定结果以干空气的摩尔分数计，小数点后保留一位有效位数，单位为µmol/mol。

* + 1. 除水

液氮-乙醇冷阱：根据低温温度仪读数，利用液氮将乙醇调温至-90℃～-78℃左右备用。

* + 1. CO2样品分离纯化

CO2纯化系统在高真空（< 10-5 torr）下，将采集的大气样品导入真空纯化系统，样品经过低温液氮冷阱（≤ -196℃），其中的CO2、H2O被冷冻，其他杂质气体通过真空管道抽出系统；随后在除水冷阱（-90℃～-78℃）将样品中的CO2释放同时冷冻H2O，纯化的CO2气体通过管道转移到测量区域时再次经过液氮冷阱将CO2冷冻，同时通过压力表显示的读数，根据压力差计算CO2含量，并使用收集器收集释放的纯CO2。CO2纯化系统可由实验室自主设计。

* 1. CO2样品石墨化

石墨化反应结束后，小心取出生成的石墨，并将其转移至压靶机中压实，待使用加速器质谱仪进行测定。

1. 分析测试
   1. 加速器质谱测定要求

14CO2 测量，需要按表1要求插入主标样、次级标样与本底样品。当靶盘为30个时，每批次样品测定时，主标样为6个，次级标样为1～2个，本底样品为2个。选择在AMS仪器性能稳定的时期进行测量，避免因仪器状况波动产生的不利影响。

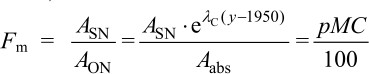
表1 大气14CO2 AMS 测量时，每批次样品中样品与标样配比

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **标样分类** | **主标样** | **次级标样** | **本底** |
| 标样名称 | OXII | CSC | 煤 |
| 每批次标样数量 | 6 | 1~2 | 2 |

* 1. 结果计算与表示

14C数据针对不同的测试对象和用途有不同的表示形式。对于大气14CO2，有以下两种表示形式，Fm 和∆14C：

1. 现代碳比值Fm（Fraction Modern）的计算公式如下：

 （6）

式中：

Fm——现代碳比值

*A*SN——样品14C/12C比值，以 δ13C = -25‰为标准化值；

*A*ON——标准样品14C/12C比值，以 δ13C = -25‰为标准化值；

*A*abs——绝对标准值，1950年国际草酸OXI的放射性比活度的0.95倍；

λC——14C衰变常数；

y——测量年；

*pMC*——现代碳百分含量。

1. ∆14C（Delta14C）的计算公式如下：

 （7）

式中：

∆14C——Delta14C，标准化样品与绝对14C标准的14C相对富集或亏损；

*A*SN——样品14C/12C比值，以 δ13C = -25‰为标准化值；

*A*abs——绝对标准值，1950年国际草酸OXI的放射性比活度的0.95倍。

1. 质量保证和质量控制
   1. 样品采集

每批样品应采集10%平行样，样品数量少于10个时，应至少采集1个平行样。

* 1. 样品前处理

采集的样品应尽快送至具备分析能力的实验室。如使用气袋采集，宜1周内完成前处理。实验室在完成多个城市站点CO2样品制备时，应在2个月内对每个城市的样品进行至少一次平行样的测试。

* 1. 样品测试

AMS测定时应性能稳定，测量精度为2.0‰，次级标样测量值符合表2要求。实验室应定期参加国际固体样品14C测量比对，有条件下参与国内/国外实验室之间的大气14CO2的AMS测量比对。若无法进行外部AMS实验室间测量比对，可利用标准气体作为参考对象进行长周期的制样与监测，以确保实验室在制样过程中数据水平不随时间产生明显的偏移。

表2 实验室14C标准样品参考值

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **名称** | **材料** | **14C (pMC)** | **年代** |
| OXII | 草酸 | 134.07 | 现代 |
| 中国糖碳CSC | 糖碳 | 135.33 ± 0.34 | 现代 |
| 本底（有机） | 煤 | < 0.25 | > 48000 |

* 1. 质控样

质控样应多于有效样品的5%～10%。

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

附录 A

（资料性附录）

相关记录表格示例

表 A.1 14CO2监测采样参考记录表

采样日期\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_采样地点\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_采样点高度\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_经度\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 纬度\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 天气状况\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 采样容器  （玻璃瓶或采样袋） | 采样容器编号 | 样品  编号 | 采样开始时间 | 采样结束时间 | 采样距  地面高度（米） | 样品压力  （kPa） | 气象五参数 | | | | | 备注 |
| 气温  (℃) | 气压  (kPa) | 相对湿度  (%) | 风速  (m/s) | 主导  风向 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

采样： 校对： 审核：

表 A.2 数据报送参考格式

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 样品  编号 | 采样容器编号 | 采样容器类型 | 采样日期 | 采样时间 | 测定值  ∆14C | 主标样 | 测量  精度 | 准确度 | 本底 | 气象五参数 | | | | | 备注 |
| 气温  (℃) | 气压  (kPa) | 相对湿度  (%) | 风速  (m/s) | 主导  风向 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |