

温室气体排放监测方法及计量校准研究

刘欢¹ 周梦娜² 施江焕³ 宁海峰⁴ 何淑莲⁵

1. 舟山市质量技术监督检测研究院 浙江 舟山 316000

2. 舟山市质量技术监督检测研究院 浙江 舟山 316000

3. 宁波市计量测试研究院 浙江 宁波 315000

4. 安徽省计量科学研究院 安徽 合肥 230041

5. 安徽省计量科学研究院 安徽 合肥 230041

摘要:为贯彻落实“碳达峰碳中和”工作要求,本文对温室气体排放监测方法进行了探讨,针对温室气体排放在线监测系统主要计量技术指标,提出温室气体排放在线监测系统的计量溯源方法,解决温室气体排放在线监测系统计量溯源难题,为推动科学管理温室气体排放、促进生态环境保护贡献计量力量。

关键词: 温室气体; 监测; 计量溯源

2020年9月,第75次联合国大会上我国提出“2030年前碳排放达峰,2060年前碳排放中和”^[1]。2021年1月,生态环境部发布《关于统筹和加强应对气候变化与生态环境保护相关工作的指导意见》,明确提出加强温室气体监测,逐步纳入生态环境体系统筹实施。2021年9月,生态环境部办公厅印发《碳监测评估试点工作方案》:强调重点行业温室气体排放监测试点,城市大气温室气体及海洋碳汇监测试点、区域大气温室气体及生态系统碳汇监测试点。

碳监测是建立温室气体排放核算体系、完成“双碳”目标的前提和基础。温室气体排放在线监测系统可以实现对污染源排放的温室气体含量、流速、温度、湿度、压力等工况参数的实时在线精确监测,是实现温室气体量化最有效的手段,被广泛应用于重点行业、企业排放源监测,区域大气环境温室气体监测。

1 温室气体排放监测方法

如表1所示,目前温室气体排放监测方法主要有电化学传感器法、气相色谱法以及光谱学监测法^[2-4]。

电化学传感器法主要基于被测气体经高温催化剂作用,使传感器输出信号改变,其浓度与信号的关系进行定量。电化学传感器法成本较低,测量速度快,可用于现场检测,但存在寿命较短、准确度较低的问题,同时难以解决混合气体间的交叉干扰,因此不适用于在线监测。且其存在零点漂移、温度漂移,在实际应用中需要定期对检测仪器进行校准。

气相色谱法主要基于被测气体经色谱柱分离,经检测器产生色谱峰,根据峰高或峰面积进行定量。其具有检测精度高、专一性强等优点,适用于实验室分析,分析周期长、需要辅助设备,但其在环境污染物检测方面发挥着重要作用。

光谱学监测法原理主要是基于被测气体的特征吸收光谱与其浓度的关系进行反算,适用于多种温室气体大范围、长时间连续在线自动监测。实际应用中可基于不同场景,综合考虑监测气体种类、技术优缺点及适用性、经济效益等,选择合适的光谱学监测手段,以满足企业、环保部门温室气体排放监控需求。

2 温室气体排放在线监测系统的计量溯源方法

为满足温室气体在线监测需求,落实碳监测评估试点工作方案要求,浙江省钢铁、火电、化工、石化等九大重点行业企业、环境监测机构、科研机构等对碳排放在线监测系统需求急剧增长。目前国内外有大量厂商如海康威视、威海精讯畅通电子科技、西安诺科仪器有限责任公司、上海麦越环境技术有限公司等生产和研发温室气体排放连续监测系统。目前国内尚无温室气体排放在线监测系统校准规范来满足众多的生产、使用者量值溯源的需求,无法保证温室气体排放监测数据的准确。

根据温室气体排放在线监测系统工作原理及结构组成,可部分参考JJF1907-2021《环境空气在线监测气体分析仪校准规范》等技术法规中对其计量特性的要求,针对碳排放在线监测系统特性参数进行调整,在不影响碳排放在线监测工作的前提下,对碳排放在线监测系统的分析气体种类、示值误差(CO₂、CH₄、CO、N₂O等以及流速、温度、湿度、压力)、稳定性(零点漂移、量程

基金项目: 舟山市科技计划项目

项目编号: 2022C31067

项目负责人: 周梦娜

漂移)、重复性、响应时间进行测量^[5]。

表1 温室气体监测方法优缺点

序号	检测方法		原理	优点	缺点	场景适应性
1	电化学传感器法		被测气体经高温催化剂作用,使传感器输出信号改变	成本低、测量速度快	寿命短、准确度低,混合气体间存在交叉干扰,需定期校准	现场检测,不适用在线监测
2	气相色谱法		被测气体经色谱柱分离,经检测器产生色谱峰,根据峰高或峰面积进行定量	检测精度高、专一性强	分析周期长、需要辅助设备,设备配备成本高	污染源实验室分析,不适合在线监测
3	光谱学监测法 ^[4-5]	非分散红外光谱法(NDIR)	被测分子对特征光谱的吸收与其浓度的关系进行定量	测试速度快,操作简便,价格低	气体吸收峰存在交叉干扰,分辨率低、检测灵敏度低、长期稳定性差	污染源监测
4		光腔衰荡光谱法(CRDS)		检测灵敏度	系统较为复杂,成本较高	大气背景监测
5		离轴积分腔输出光谱法(OA-ICOS)		检测精度高、分期周期短	国产化程度低,价格极其昂贵,易受环境影响	大气背景监测
6		傅立叶变换光谱法(FTIR)		检测种类多	系统复杂,国产化程度低,价格昂贵	环境空气监测
7		红外气体相关滤波法		较高的探测精度和抗干扰能力,良好的可扩展性,覆盖广泛的气体种类	硬件设计技术要求高	污染源、环境空气监测
8		激光外差光谱法(LHS)		高精度、高光谱分辨、低成本、易集成	/	污染源、环境空气监测
9		空间外差光谱法(SHS)		高精度、高光谱分辨	/	污染源、环境空气监测
10		差分光学吸收光谱法(DOAS)		多气体组分探测	分辨率较低,易受水蒸气和气溶胶的影响	污染源、环境空气监测
11		差分吸收激光雷达法(DIAL)		精度高、远距离、空间分辨高	系统较复杂,成本较高	污染源、环境空气监测
12		可调谐半导体激光吸收光谱法(TDLAS)		响应速度快、灵敏度高、光谱分辨率高	多气体组分需配备多激光器	污染源、环境空气监测

2.1 校准条件

环境温度(0~40)℃,相对湿度≤85%,大气压

(80~106)kPa。

2.2 校准用标准物质及仪器

序号	名称	测量范围	技术要求
1	标准气体	/	$U_r \leq 1\%$, $k=2$
2	测温仪	(0~300)℃	最大允许误差:±1℃
3	流速测量仪	(5~40)m/s	最大允许误差:±2.5%
4	便携式压力校验仪	(-5~5)kPa	0.05级
5	湿度测量标准	(10~100)%RH	分辨力:0.1%RH,最大允许误差:±2.0%RH
6	气压计	(80~106)kPa	最大允许误差:±0.1kPa

2.3 校准项目及方法

2.3.1 气体污染物

2.3.1.1 气体浓度示值误差及重复性

依次通入浓度为20%FS、50%FS、80%FS的标准气体(CO₂、CH₄、CO、N₂O等,实际按仪器配备),待读数稳定后,记录仪器的示值,按以下公式以3次测量算术平

均值计算引用误差 ΔC 。

$$\Delta C = \frac{\bar{C} - C_s}{FS} \times 100\% \quad (1-1)$$

\bar{C} ——被检系统测得气体浓度的算术平均值；

C_s ——标准气体浓度值；

F_s ——被检系统测量范围上限值（以下相同）。

通入浓度约为50%FS的标准气体，待读数稳定后，重复测量6次，按以下公式计算重复性 S_r 。

$$S_r = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (1-2)$$

x_i ——被检系统的测得值；

\bar{x} ——被检系统的测得值的算术平均值。

2.3.1.2 气体响应时间

通入浓度约为80%FS的标准气体，待读数稳定后，用秒表记录从通入气体瞬时到仪器稳定值的90%所需时间，重复3次，取测得值的算术平均值作为气体响应时间。

2.3.1.3 零点漂移和量程漂移

通入零点校准气，进行调零，记录 C_{z0} 。然后通入浓度约为80%FS的标准气体，待示值稳定后记录 C_{s0} 。每隔2h，通入零点校准气，记录示值 C_{zi} ，再通入浓度约为80%FS的标准气体，记录示值 C_{si} 。连续重复4次，按式（1-3）计算零点漂移 ΔZ 和式（1-4）量程漂移 ΔS 。

$$\Delta Z = \frac{\text{MAX}|C_{zi} - C_{z0}|}{FS} \times 100\% \quad (1-3)$$

$$\Delta S = \frac{\text{MAX}[(C_{si} - C_{zi}) - (C_{s0} - C_{z0})]}{FS} \times 100\% \quad (1-4)$$

2.3.2 流速

2.3.2.1 示值误差及重复性

将被检系统和流速测量装置同时进行流速的测量，在一定时间段内系统测量的流速平均值，以6次测量算术平均值与标准值的差值作为流速示值误差。按式（1-2）计算流速重复性。

2.3.3 温度

2.3.3.1 示值误差及重复性

将被检系统和测温仪同时进行温度的测量，以被检系统6次测量算术平均值与测温仪的差值作为温度示值误差。按式（1-2）计算温度重复性。

2.3.4 湿度

2.3.4.1 示值误差及重复性

将被检系统和湿度测量标准同时进行湿度的测量，以被检系统6次测量算术平均值与湿度测量标准的差值作为湿度示值误差。按式（1-2）计算湿度重复性。

2.3.5 压力

2.3.5.1 示值误差及重复性

将被检系统和便携式压力校验仪按要求连接，按被检系统的量程选择校准点，一般应包括上限值、下限值在内不少于5个点，分别按上行程和下行程进行压力测量，同时记录压力计 p_s 和被检系统压力示值 p_i ，测量3次，按式（1-5）计算压力示值误差 Δp ，按式（1-6）计算压力重复性 S_{pi} 。

$$\Delta_p = \frac{p_i - p_s}{p_F} \times 100\% \quad (1-5)$$

$$S_{pi} = \frac{1}{2} \times \frac{P_{i上(或下)行程max} - P_{i上(或下)行程min}}{P_i} \times 100\% \quad (1-6)$$

3 结论

本文针对温室气体排放监测系统计量技术指标，提出了校准方法，开展了相关实验验证，经论证，该校准方法切实可行。碳排放在线监测系统计量校准方法的建立，能填补该类设备溯源系统的空白，有利于仪器在同一标准范围内结果的有效性和可比性，提高碳排放在线监测系统量值准确性，有利于温室气体排放状况评价及减排成效监测评估，建立健全温室气体监测技术体系，为获取国际认可和可比的高质量排放监测数据奠定基础；有利于推动各类监测部门、科研机构、企业相关监测数据共享，进行有效整合，提高数据覆盖度推动多源数据相互校核，为应对气候变化谈判和碳贸易提供有力支撑。

参考文献

- [1]刘越.我国实现碳达峰的能源法制保障研究[D].北京:华北电力大学,2023.
- [2]耿晔,武洋洋,赵腾.固定源排放温室气体监测技术现状与发展建议[J].环境与发展,2022,34(08):58-62.
- [3]束胜全,孙友文,徐亮等.我国温室气体监测技术应用及减排措施[J].能源环境保护,2023,37(01):83-90.
- [4]夏晖晖,阚瑞峰.温室气体监测技术现状和发展趋势[J].中国环保产业,2022,(09):56-61.
- [5]全国环境化学计量技术委员会.JJF1907-2021环境空气在线监测气体分析仪校准规范[S].北京:中国质检出版社,2021