

中华人民共和国海洋行业标准

HY/T XXXX.7-XXXX

海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规
程 第7部分：现场监测二氧化碳分压数据
处理

Protocol of air-sea CO₂ flux monitoring and assessment

Part 7: Data processing of field-measured partial pressure of CO₂

(报批稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

中华人民共和国自然资源部 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 数据处理流程.....	1
4.1 数据来源.....	1
4.2 海水二氧化碳分压数据处理流程.....	1
4.3 大气二氧化碳分压数据处理流程.....	2
5 数据处理方法.....	2
5.1 海水二氧化碳分压.....	2
5.2 大气二氧化碳分压.....	3
5.3 单位转换.....	3
附 录 A（资料性）表层海水二氧化碳分压数据处理实例.....	4
A.1 观测数据.....	4
A.2 海水二氧化碳分压数据处理过程.....	4
参 考 文 献.....	6

前言

本文件按照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》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。

本文件是 HY/T XXXX-2XXX 《海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程》的第 7 部分。HY/T XXXX-2XXX 已经发布了以下部分：

- 第 3 部分：浮标监测；
- 第 4 部分：基于分压差的通量评估；
- 第 7 部分：现场监测二氧化碳分压数据处理。

本文件由中华人民共和国自然资源部提出。

本文件由全国海洋标准化技术委员会（SAC/TC 283）归口。

本文件起草单位：厦门大学、国家海洋环境监测中心。

本文件主要起草人：王桂芝、赵化德、郑楠、郭香会、许懿、徐雪梅、戴民汉。

引言

海洋碳循环是全球碳循环的重要组成部分，海-气二氧化碳交换通量是海洋碳循环研究的重点之一。海-气二氧化碳交换通量监测的主要方式包括船载走航式监测、浮标监测、岸基定点监测及卫星遥感监测等。我国海-气二氧化碳交换通量监测日益业务化和常态化，亟待相关操作规程，来规范海-气二氧化碳交换通量监测和源汇评估。HY/T XXXXX-2XXX《海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程》旨在统一、规范海-气二氧化碳交换通量监测和数据处理，提高监测数据和源汇评估结果的科学性和国际可比性。

HY/T XXXXX-2XXX《海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程》由7个部分构成：

- 第1部分：断面监测；
- 第2部分：浮标选址；
- 第3部分：浮标监测；
- 第4部分：基于分压差的通量评估；
- 第5部分：卫星监测；
- 第6部分：二氧化碳分压测定 非色散红外法；
- 第7部分：现场监测二氧化碳分压数据处理。

海-气二氧化碳交换通量监测与评估技术规程

第7部分：现场监测二氧化碳分压数据处理

1 范围

本文件规定了基于水-气平衡法连续观测的二氧化碳分压数据处理流程和方法。

本文件适用于现场连续观测的二氧化碳分压数据处理，不适用于卫星遥感的海水二氧化碳分压数据处理。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

大气二氧化碳分压 partial pressure of CO₂ in atmosphere

一定温度下，二氧化碳气体单独存在且占有与大气相同体积时的压力。

3.2

海水二氧化碳分压 partial pressure of CO₂ in seawater

一定温度和盐度下，海水与空气中的二氧化碳达到水-气平衡时，空气中二氧化碳的分压。

4 数据处理流程

4.1 数据来源

基于水-气平衡法获取的干空气二氧化碳仪器响应值。

4.2 海水二氧化碳分压数据处理流程

流程如下：

- a) 根据标准气体工作曲线，通过仪器响应值校正，将干空气二氧化碳测定仪器响应值转换成干空气二氧化碳摩尔分数；
- b) 根据水-气平衡器内部海水温度、盐度和气压，通过压力转换和水汽校正，将干空气二氧化碳摩尔分数转换成平衡器水汽饱和和二氧化碳分压；
- c) 根据海表温度，通过温度校正，将平衡器水汽饱和和二氧化碳分压转换成海水二氧化碳分压。

4.3 大气二氧化碳分压数据处理流程

流程如下：

- 根据标准气体工作曲线，通过仪器响应值校正，将干空气二氧化碳测定仪器响应值转换成干空气二氧化碳摩尔分数；
- 根据海表温度、盐度和现场大气压，通过压力转换和水汽校正，将干空气二氧化碳摩尔分数转换成大气二氧化碳分压。

5 数据处理方法

5.1 海水二氧化碳分压

5.1.1 仪器响应值校正

根据以下步骤进行校正：

- 根据相邻两次标定二氧化碳标准气体的测定仪器响应值，通过线性内插，计算得到二氧化碳标准气体在这两次标定之间任意时刻的预期仪器响应值；
- 通过不少于三个不同浓度的标准气体预期仪器响应值和标称值的线性拟合，得到该时刻的工作曲线；
- 若线性拟合的显著性水平小于 0.05，根据工作曲线，将干空气二氧化碳测定仪器响应值转换为干空气二氧化碳摩尔分数；否则，检查标准气体原始测定数据，找出异常原因，剔除异常数据，重新进行线性内插和拟合计算；若剔除异常数据后的标准气体原始测定数据少于 3 个，该组数据无效。

5.1.2 压力转换和水汽校正

按照公式（1）计算饱和水汽压：

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}} = e^{\{24.4543 - 6745.09 / (T_{\text{E}} + 273.15) - 4.8489 \times \ln[(T_{\text{E}} + 273.15) / 100] - 0.000544 \times \text{SSS}\}} \times 1.01325 \times 10^5 \cdots (1)$$

式中：

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$ ——水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）；

T_{E} ——水-气平衡器中海水的温度，90温标，单位为摄氏度（℃）；

SSS ——表层海水的盐度，1978实用盐度标度，无量纲。

按照公式（2）进行压力转换和水汽校正：

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{Wet}} = x_{\text{CO}_2} \times (P_{\text{E}} - p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}) \cdots \cdots (2)$$

式中：

$p_{\text{CO}_2}^{\text{Wet}}$ ——表层海水在水汽饱和的水-气平衡器中二氧化碳的分压，单位为帕斯卡（Pa）；

x_{CO_2} ——干空气中二氧化碳的摩尔分数，单位为微摩尔每摩尔（ $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ）；

P_{E} ——水-气平衡器内部的气压，单位为帕斯卡（Pa）；

$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{E}}$ ——水-气平衡器内部海水温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）。

5.1.3 温度校正

按照公式（3）进行温度校正，计算现场海水二氧化碳分压：

$$p_{\text{CO}_2}^{\text{Seawater}} = p_{\text{CO}_2}^{\text{Wet}} \times e^{[(\text{SST} - T_{\text{E}}) \times 0.0423]} \cdots \cdots (3)$$

式中：

- $p\text{CO}_2^{\text{Seawater}}$ ——海水二氧化碳分压，单位为帕斯卡（Pa）；
 $p\text{CO}_2^{\text{Wet}}$ ——表层海水在水汽饱和的水-气平衡器中二氧化碳的分压，单位为帕斯卡（Pa）；
 SST ——表层海水的原位温度，90温标，单位为摄氏度（°C）；
 T_E ——水-气平衡器中海水的温度，90温标，单位为摄氏度（°C）。

5.2 大气二氧化碳分压

5.2.1 仪器响应值校正

按照5.1.1进行计算。

5.2.2 压力转换和水汽校正

按照公式（4）计算饱和水汽压：

$$p\text{H}_2\text{O}^{\text{Air}} = e^{\{24.4543 - 6745.09 / (SST + 273.15) - 4.8489 \times \ln[(SST + 273.15) / 100] - 0.000544 \times SSS\}} \times 1.01325 \times 10^5 \cdots (4)$$

式中：

- $p\text{H}_2\text{O}^{\text{Air}}$ ——海表温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）；
 SST ——表层海水的原位温度，90温标，单位为摄氏度（°C）；
 SSS ——表层海水的盐度，1978实用盐度标度，无量纲。

按照公式（5）计算大气二氧化碳分压：

$$p\text{CO}_2^{\text{Air}} = x\text{CO}_2 \times (P - p\text{H}_2\text{O}^{\text{Air}}) \cdots \cdots \cdots (5)$$

式中：

- $p\text{CO}_2^{\text{Air}}$ ——大气二氧化碳分压，单位为帕斯卡（Pa）；
 $x\text{CO}_2$ ——干空气中二氧化碳的摩尔分数，单位为微摩尔每摩尔（ $\mu\text{mol mol}^{-1}$ ）；
 P ——海平面之上10米以内的现场大气压，单位为帕斯卡（Pa）；
 $p\text{H}_2\text{O}^{\text{Air}}$ ——海表温度和盐度下的饱和水汽压，单位为帕斯卡（Pa）。

5.3 单位转换

可将二氧化碳分压除以单位转换系数0.101325，把单位从帕斯卡（Pa）转换成微大气压（ μatm ）。表层海水二氧化碳分压数据处理实例参见附录A。

附录 A

(资料性)

表层海水二氧化碳分压数据处理实例

A.1 观测数据

用于标定的 4 种二氧化碳标准气体的摩尔分数标称值分别为：

$$\text{—— } x\text{CO}_2^{\text{STD}_1} = 305.00 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } x\text{CO}_2^{\text{STD}_2} = 370.00 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } x\text{CO}_2^{\text{STD}_3} = 405.00 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } x\text{CO}_2^{\text{STD}_4} = 500.00 \mu\text{mol mol}^{-1}。$$

在时刻 t_1 ，这 4 种标准气体的测定仪器响应值分别为：

$$\text{—— } t_1=12:05, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_1^1} = 305.06 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } t_1=12:10, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_2^1} = 370.10 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } t_1=12:15, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_3^1} = 405.21 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } t_1=12:20, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_4^1} = 500.33 \mu\text{mol mol}^{-1}。$$

在时刻 t_2 ，这 4 种标准气体的测定仪器响应值分别为：

$$\text{—— } t_2=15:05, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_1^2} = 305.56 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } t_2=15:10, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_2^2} = 370.60 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } t_2=15:15, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_3^2} = 405.71 \mu\text{mol mol}^{-1};$$

$$\text{—— } t_2=15:20, \quad x\text{CO}_2^{\text{std}_4^2} = 500.83 \mu\text{mol mol}^{-1}。$$

在时刻 $t=13:00$ 时，表层海水样品的测定仪器响应值为 $378.45 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ，水-气平衡器的气压为 $P_E = 1.01802 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，水-气平衡器的温度 $T_E = 25.00 \text{ }^\circ\text{C}$ ，表层海水盐度 $SSS = 35$ ，海表温度 $SST = 24.70 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

A.2 海水二氧化碳分压数据处理过程

A.2.1 仪器响应值校正

按照 5.1.1 进行仪器响应值校正：

- a) 根据时刻 t_1 和 t_2 二氧化碳标准气体的测定仪器响应值，通过线性内插，计算这 4 种标准气体在时刻 $t=13:00$ 时的预期仪器响应值： $x\text{CO}_2^{\text{std}_1} = 305.21 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ，
 $x\text{CO}_2^{\text{std}_2} = 370.24 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ， $x\text{CO}_2^{\text{std}_3} = 405.34 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ， $x\text{CO}_2^{\text{std}_4} = 500.44 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ；
- b) 通过这 4 种标准气体预期仪器响应值和标称值的线性拟合，得到时刻 $t=13:00$ 时工作曲线的斜率 $a=0.99876$ 和工作曲线的截距 $b=0.1813 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ；
- c) 由于线性拟合的显著性水平小于 0.05，所以可以根据工作曲线，将干空气二氧化碳测定仪器响应值转换为干空气二氧化碳摩尔分数 $x\text{CO}_2=378.16 \mu\text{mol mol}^{-1}$ 。

A. 2. 2 压力转换和水汽校正

按照公式（1）计算饱和水汽压 $p\text{H}_2\text{O}^{\text{E}}=3.1061 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，按照公式（2）计算海水样品在水汽饱和的水-气平衡器中的二氧化碳分压 $p\text{CO}_2^{\text{Wet}}=37.323 \text{ Pa}$ 。

A. 2. 3 温度校正

按照公式（3）计算海水样品的二氧化碳分压 $p\text{CO}_2^{\text{Seawater}}=36.852 \text{ Pa}$ 。

A. 2. 4 单位转换

按照 5. 3 进行海水样品的二氧化碳分压单位转换 $p\text{CO}_2^{\text{Seawater}}=363.70 \mu\text{atm}$ 。

海表二氧化碳逸度作为二氧化碳含量的表征方式之一，比二氧化碳分压数值略低。在当前海表环境下，海表二氧化碳逸度与二氧化碳分压相差 0.3%。

参 考 文 献

[1] Dickson A. G., Sabine C.L. and Christian J.R. (Eds.). Guide to best practices for ocean CO₂ measurements [M]. PICES Special Publication 3, 2007.

[2] Pierrot D., Neill C., Sullivan K., et al. Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines [J]. Deep-Sea Research II, 2009, 56, 512-522.

[3] Takahashi T., Olafsson J., Goddard J. G., et al. Seasonal variation of CO₂ and nutrients in the high-latitude surface oceans – a comparative study [J]. Global Biogeochemical Cycles, 1993, 7(4), 843-878.

[4] Weiss R. F. and Price B. A. Nitrous oxide solubility in water and seawater [J]. Marine Chemistry, 1980, 8, 347-359.
