

三通道气相色谱法监测大气中 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 SF_6

洪海祥¹, 臧昆鹏^{1,2}, 陈圆圆^{1,2}, 林 溢^{1,2}, 李嘉鑫¹,
卿雪梅¹, 邱珊珊¹, 熊浩宇¹, 蒋 凯¹, 方双喜^{1,2*}

(1. 浙江工业大学环境学院, 浙江 杭州 310014; 2. 浙江工业大学, 浙江碳中和创新研究院, 浙江 杭州 310014)

摘要:我国正处于“碳达峰、碳中和”的关键时期,准确认识我国温室气体浓度时空格局以及变化对于评估“碳达峰”和“碳中和”行动成效非常重要。当前我国近地面温室气体高精度监测主要依赖进口的光学监测主机,单台仪器成本高且监测要素有限。为此,该研究基于传统的气相色谱法,自主设计了一套三通道气相色谱分析系统,在单台仪器上实现了5种主要长寿命温室气体(CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 SF_6)的高精度监测。对该系统的精密度、线性响应情况和准确度进行的针对性测试实验表明系统检测性能满足世界气象组织/全球大气观测(WMO/GAW)质控标准。针对环境浓度的 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 SF_6 的连续分析精密度分别达0.08%、1.90%、0.05%、0.08%、0.66%。准确度测试中,5种气体(CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 SF_6)使用回归方程计算所得值与标称摩尔分数间的偏差分别达 0.15×10^{-9} 、 0.20×10^{-9} 、 0.37×10^{-6} 、 0.35×10^{-9} 、 0.02×10^{-12} (摩尔分数), CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 SF_6 仪器响应值与标称摩尔分数的线性拟合相关系数(R^2)均为0.9999,线性拟合残差和准确度基本达到WMO/GAW拓展质控目标。该系统对杭州城区大气温室气体在线连续监测结果显示,2021年5~7月期间大气 CH_4 、 CO 、 CO_2 和 N_2O 呈明显的日变化特征,主要受人为活动影响。综合测试和试运行结果表明,该研发系统具备良好的精密度、准确度、线性和稳定性,与目前国内广泛进口的仪器相比,具有技术自主可控、运行成本更低、自动化水平更高等优势,能满足多种温室气体在线监测研究的需求。

关键词:气相色谱法;温室气体;在线监测;碳中和

中图分类号:O658

文献标识码:A

文章编号:1000-8713(2022)08-0763-09

Monitoring of atmospheric CH_4 , CO , CO_2 , N_2O and SF_6 using three-channel gas chromatography

HONG Haixiang¹, ZANG Kunpeng^{1,2}, CHEN Yuanyuan^{1,2}, LIN Yi^{1,2}, LI Jiaxin¹,
QING Xuemei¹, QIU Shanshan¹, XIONG Haoyu¹, JIANG Kai¹, FANG Shuangxi^{1,2*}

(1. College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Institute of Zhejiang Carbon Neutral Innovation, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: China is approaching a critical period of carbon peak and carbon neutrality. To assess the impact of carbon peak and carbon neutrality measures, an accurate understanding of the variations of the spatial and temporal distribution of greenhouse gases is crucial. Gas chromatography, a classical approach for greenhouse gas observation, can be employed for the high-precision analysis of partial greenhouse gases. In this research, a new greenhouse gas analytical system capable of measuring five gases (CH_4 , CO , CO_2 , N_2O and SF_6) on a single instrument was developed based on the traditional gas chromatography approach. The following are the chromatographic operation conditions. The carrier gases were high purity N_2 (99.999%) and argon-methane (5% methane in argon, 99.999%), and a stainless steel switching valve triggered the injection. Compressed CH_4 , CO , CO_2 , N_2O and SF_6 mixed standard gases were

收稿日期:2022-02-21

* 通讯联系人.Tel:(0571)88320475,E-mail:fangsx@zjut.edu.cn.

基金项目:国家重点研发计划(2020YFA0607502).

Foundation item: National Key Research and Development Program of China (No. 2020YFA0607502).

stored in a 0.029 m³ aluminum alloy steel cylinder for this experiment. After numerous rounds of calibration by Greenhouse Gas Laboratory of Atmospheric Sounding Center of China Meteorological Administration, the gas scale met the primary standard of World Meteorological Organization (WMO). The main performance of the system, including the measurement precision, accuracy and linear response, was tested. The results showed that the detection performance of the system met the quality standards of WMO/Global Atmospheric Watch (GAW). Precision test results indicated that the relative standard deviations (RSDs) of the mole fractions of CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆ were 0.08%, 1.90%, 0.05%, 0.08%, and 0.66%, respectively. For the linear and accuracy test, the C1–C5 tested standard gases were employed and the deviations of five gases (CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆) between the calculated mole fractions of the regression equation and calibrated mole fractions were 0.15×10^{-9} , 0.20×10^{-9} , 0.37×10^{-6} , 0.35×10^{-9} and 0.02×10^{-12} , respectively. For CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆, the linear regression coefficients (R^2) between the peak areas or heights and calibrated mole fractions were 0.999 9. The linear regression residual and accuracy could roughly meet the expanded target of WMO/GAW quality control. The atmospheric greenhouse gases in the Hangzhou urban area were continuously measured from May 2021 to July 2021 using the developed system. The results revealed that atmospheric CH₄, CO, CO₂ and N₂O have visible diurnal variation characteristics that were primarily affected by anthropogenic emissions. The target standard gases were measured every 2 h to monitor the stability of the system operation, and the gas mole fractions of the system response were routinely computed and compared with the assigned calibrated values. The results demonstrated that the system had good stability during the observation period and could meet the requirements of high-precision monitoring. The comprehensive test and trial operation results showed that the developed system had good precision, accuracy, linearity and stability.

Key words: gas chromatography (GC); greenhouse gases; on-line monitoring; carbon neutral

全球气候变化已成为人类最迫切需要解决的环境问题。世界气象组织(World Meteorological Organization, WMO)指出,2020 年全球平均气温较工业化前期(1750 年)已经上升了(1.2 ± 0.1) °C^[1]。若不施加人为干预,到 21 世纪末全球平均温度将远超《巴黎协定》的较工业化前期升温幅度控制在 1.5 ~ 2 °C 的目标。化石燃料燃烧、工业和农业生产等人为活动排放的温室气体是全球气候变化的重要诱因。1997 年,《京都议定书》将 CH₄、CO₂、N₂O、SF₆、氢氟碳化物(HFCs)和全氟碳化物(PFCs)规定为强制减排的温室气体。CO₂ 是空气中除水汽外含量最多的温室气体,对大气辐射强迫的贡献约占所有

长寿命温室气体的 66%,其全球人为来源主要是化石燃料的燃烧和水泥生产^[2]。CH₄、N₂O 和 SF₆ 也是重要的微量温室气体,其源汇和排放通量的时空变化具有很大的不确定性^[3,4]。CO 是一种间接温室气体,其辐射强迫约为 CO₂ 的两倍,全球 65% 的 CO 来源于人为排放,因其在对流层与 OH 自由基反应进而影响 CH₄ 的寿命而逐渐被重视^[5,6]。

全球温室气体正以近 30 年来最快速度增长,世界气象组织第 17 期温室气体公报(World Meteorological Organization Greenhouse Gases Bulletin, 2021)指出:2020 年全球大气中 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的平均摩尔分数分别为 $413.2 \times 10^{-6} \pm 0.2 \times 10^{-6}$ 、

引用本文:洪海洋,臧昆鹏,陈圆圆,林溢,李嘉鑫,卿雪梅,邱珊珊,熊浩宇,蒋凯,方双喜. 三通道气相色谱法监测大气中 CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆. 色谱,2022,40(8):763–771.

HONG Haixiang, ZANG Kunpeng, CHEN Yuanyuan, LIN Yi, LI Jiabin, QING Xuemei, QIU Shanshan, XIONG Haoyu, JIANG Kai, FANG Shuangxi. Monitoring of atmospheric CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆ using three-channel gas chromatography. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(8): 763–771.

1 889×10⁻⁹±2×10⁻⁹和 333.2×10⁻⁹±0.1×10⁻⁹,分别比前一年增加了 2.7×10⁻⁶±0.3×10⁻⁶、12×10⁻⁹±3×10⁻⁹和 1.2×10⁻⁹±0.1×10⁻⁹。温室气体观测是国内外开展气候变化研究的基本形式之一,观测全球大气温室气体混合比对于开展长期气候监测以及评估全球尺度温室气体通量具有重大意义^[7]。

我国温室气体监测整体起步较晚,近年虽然温室气体高精度监测网络有所扩大,但远不能满足区域或国家尺度碳源汇高精度评估的需要。当前我国温室气体高精度监测仪器主要采用基于波长扫描光腔衰荡光谱(WS-CRDS)或者离轴积分腔光谱监测系统(ICOS),但其完全来自于美国进口,且单台仪器测定要素有限,成本较高,返厂维修时间长。气相色谱法作为经典的温室气体分析方法,可用于 CH₄、CO₂ 等温室气体的高精度分析,但是在科学文献中很少有关于同时分析多种主要长寿命温室气体的研究^[8]。王跃思等^[9]通过对气相色谱仪进样、分析气路和阀驱动系统的改造,可以同时测定陆地生态系统 CO₂、CH₄ 和 N₂O 的通量,仪器的灵敏度、分辨率和精密度均较高;张丽萍等^[10]通过选配特殊色谱柱,并优化气路设置方案,开发了可同时测定大气中 CH₄、CO₂、CO 及其他烃类的气相色谱系统,该系统具有响应时间短、重现性和灵敏度高的特点;Pascalle 等^[11]开发了气相色谱仪搭配介质阻挡放电等离子体检测器的方法,可同时检测 CO₂ 和 N₂O,仪器显示出良好的选择性、线性和准确度。2010 年方双喜等^[12]基于传统气相色谱法,自主设计并组装调试了一套双通道气相色谱分析系统,可同时在线连续监测大气中 CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 的摩尔分数,精度、重现性和灵敏度可较好地满足世界气象组织全球大气观测网的质控指标。

为进一步优化气相色谱法,降低运行成本,实现主要长寿命温室气体的全要素监测,提高自动化智能化监测水平,本研究基于传统气相色谱仪,自主设

计集成一套改进型三通道气相色谱,实现 CH₄、CO₂、CO、N₂O 和 SF₆ 的高精度监测,并通过对杭州市区大气温室气体开展试监测对仪器性能指标深入评估。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

预装 Agilent Chemstation 色谱工作站的气相色谱仪(Agilent 7890B, Agilent Inc.,美国)、氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)、微池电子捕获检测器(micro-electrical capture detector, μ -ECD)、镍转化炉(CAT)、4 通双位切换阀、6 通双位切换阀、10 通双位切换阀、16 位样品选择阀(如图 1 所示)、质量流量计(HORIBA STEC, MT-51)、电磁阀、过滤器(Whatman, 2702t)、NITTA 采样管、氢气发生器、零空气发生器、0.5 nm 分子筛不锈钢填充柱、Unibeads 不锈钢填充柱、HayeSep Q 不锈钢填充柱、高纯 N₂ 载气(纯度 99.999%)、氩甲烷载气(5% 甲烷在氩气中,纯度 99.999 9%)等。

购自世界气象组织的实验测试用标准气体均为以清洁空气为底气的 CH₄、CO、CO₂、N₂O、SF₆ 混合标准气体,存储于 0.029 m³ 铝合金钢瓶(Scott-Marrin Co.,美国)中,其摩尔分数见表 1。该标气序列经中国气象局大气探测中心温室气体实验室采用一级标准气体多轮标校,可溯源至 WMO 一级标准(primary standard)。

1.2 监测方法

为评估该仪器性能,在浙江工业大学朝晖校区楼顶对城市大气温室气体浓度开展初步监测。如图 1 所示,进样口距地面 20 m,安装 0.2 μ m 过滤器以去除颗粒物,空气经过滤器和采样管,由采样泵抽至实验室。泵之后配置压力释放控制器,保证输出压力在 103.4 kPa 左右,气路中安装浮子流量计和压力计以监视气路压力变化,进气压力控制在 68.95~

表 1 系统测试标准气体的摩尔分数

Table 1 Mole fractions of standard gases for the system testing

Standard gas	Numbered	CH ₄ /10 ⁻⁹	CO/10 ⁻⁹	CO ₂ /10 ⁻⁶	N ₂ O/10 ⁻⁹	SF ₆ /10 ⁻¹²
Tested gas	C1	1922.6	146.8	374.94	304.59	8.45
	C2	2047.6	229.4	408.88	313.27	9.21
	C3	2236.8	255.8	453.38	332.69	10.86
	C4	2431.3	355.3	497.89	345.84	12.61
	C5	2622.3	428.9	595.47	349.06	14.16
	C*	2005.9	191.6	422.25	334.37	10.76
Working gas	W	2005.9	191.6	422.25	334.37	10.76
Target gas	T	2075.4	185.6	414.33	322.27	10.12

103.4 kPa。空气进入色谱阀箱之前经超低温冷阱(-50 ℃)去除大部分水分,进样流量设置为 250 mL/min。

三通道色谱系统如图 1 所示,样气由 16 位样品选择阀控制依次进入定量环 Loop 1、Loop 2、Loop 3,冲洗并充满定量环后,完成系统进样,进样时间为 0.5 min。然后,各定量环内样气经切换阀切换,分 3 通道进入检测器。该系统阀的切换、载气及反吹气压力等关键参数均由工作站控制,可实现 3 个通道自动化进样和程序化测定。三通道测定过程如下。

CH₄/CO 通道:0.75 min 时 V1、V4 切换为 ON 状态,V5 为 OFF 状态,AUX 1(辅助压力控制)载气将 Loop 1 内样气带入预柱和主柱,依次完成 CH₄ 和 CO 的分离。CH₄ 首先被载气带出主柱,直接进入 FID 测定。CH₄ 出峰后,1.8 min 时 V5 切换为 ON 状态,CO 经镍转化炉(CAT)被镍催化剂在高温(385 ℃)下转化成 CH₄,再进入 FID 测定。最后,5 min 时 V1 切换为 OFF 状态,AUX 2 载气将重碳氢化合物等后流出组分从预柱中反向吹出,避免其对下一个样品的分析产生干扰。

CO₂ 通道:2.9 min 时 V2 切换为 ON 状态,3.8 min 时 V4 切换为 OFF 状态。AUX 3 载气将 Loop

2 内样气带入 HayeSep Q 填充柱完成 CO₂ 的分离。CO₂ 经 CAT 被镍催化剂在高温(385 ℃)下转化成 CH₄,再进入 FID 测定。

N₂O/SF₆ 通道:0.75 min 时 V3 切换为 ON 状态,PCM A1 载气将 Loop 3 内样气带入预柱和主柱,完成 N₂O 和 SF₆ 的分离,再依次进入 μ-ECD 测定。N₂O、SF₆ 出峰后,8.5 min 时 V3 切换成 OFF 状态,PCM A2 载气将预柱中的后流出组分反向吹出。图 2 是由该软件采集的 CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 典型的色谱图。

试运行监测期间,所用两瓶混合标准气体分别为工作气 W 和目标气 T,在线监测的这 5 种气体的测定相邻时间间隔均为 20 min(空气/工作气交替分析)。为监控系统运行的稳定性,每 2 h 测定目标气 T,计算系统响应的温室气体摩尔分数,与给定的标称摩尔分数比对分析。

1.3 色谱条件

色谱条件如表 2 所示。载气为高纯 N₂ 和氩甲烷,进样方式为阀进样,进样体积为 30 mL,进样流量为 250 mL/min,柱温为 65 ℃,分析时间为 9.5 min。FID 温度为 175 ℃,氢气流速为 75 mL/min,空气流速为 280 mL/min,镍转化炉温度为 385 ℃,μ-ECD 温度为 390 ℃。

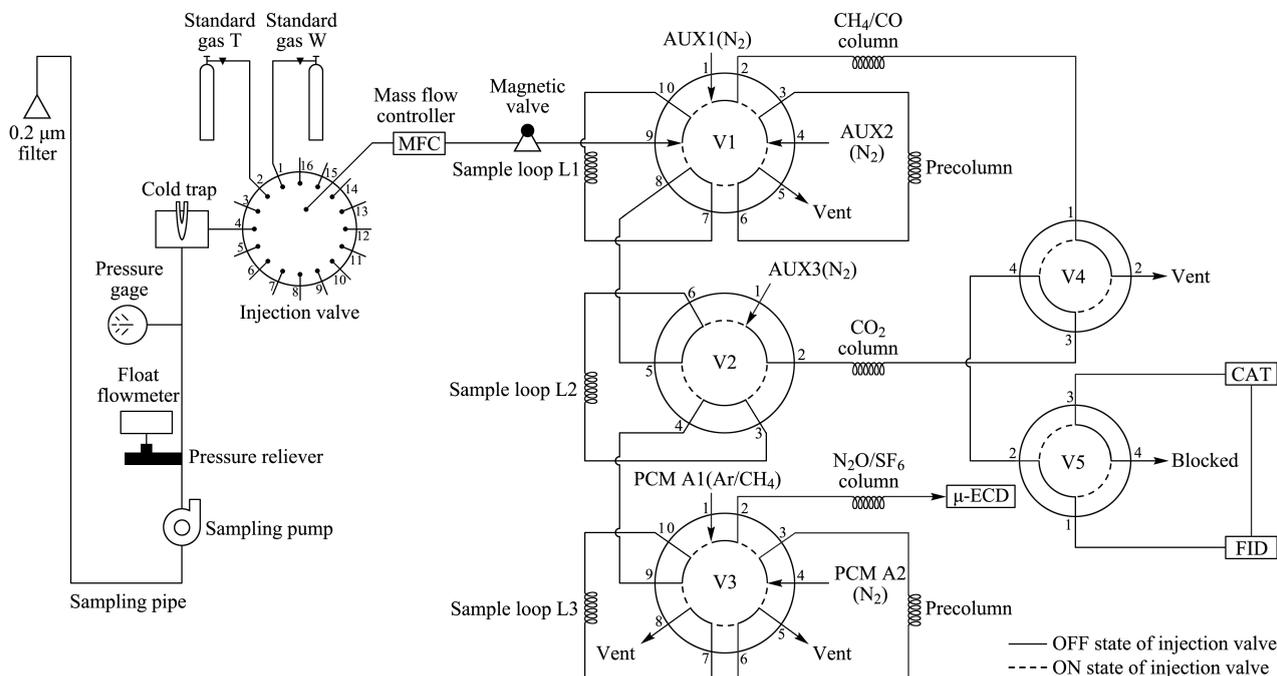


图 1 三通道气相色谱系统示意图

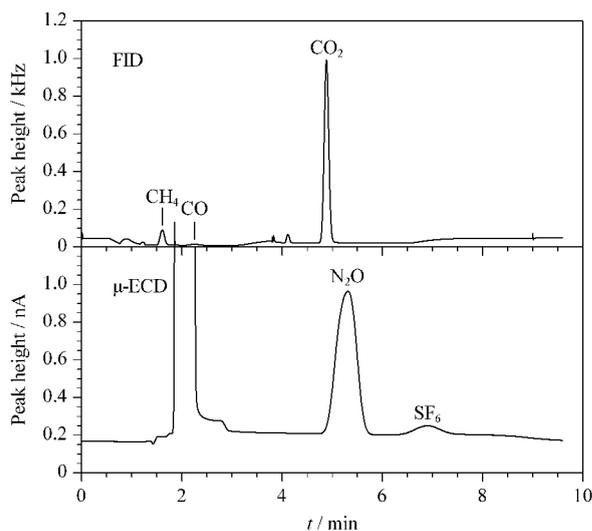
Fig. 1 Diagram of three-channel gas chromatography (GC) system

AUX: auxiliary; PCM: pressure control module; CAT: catalysis transition; FID: flame ionization detector; μ-ECD: micro-electrical capture detector.

表 2 色谱工作条件

Table 2 Chromatographic working conditions for the GC system

Channel	Detected gas	Quantitative loop/mL	Precolumn		Analytical column		Carrier gas	
			Specification	Packing	Specification	Packing	Species	Pressure/kPa
1	CH ₄ /CO	10	1.2 m, stainless steel	60–80 meshes molecular sieves	1.2 m, stainless steel	60–80 meshes Unibeads 1 S	high purity N ₂ (99.999%)	103.43 (backflush gas: 137.9)
2	CO ₂	5	1.2 m, stainless steel	60–80 meshes molecular sieves	4.5 m, stainless steel	80–100 meshes HayeSep Q	high purity N ₂ (99.999%)	137.9
3	N ₂ O/SF ₆	15	2 m, stainless steel	80–100 meshes HayeSep Q	2 m, stainless steel	80–100 meshes HayeSep Q	high purity N ₂ (99.999%) and argon-methane (99.9999%)	68.95 (backflush gas: 68.95)

图 2 CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 的典型色谱图Fig. 2 Typical chromatograms of CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆

2 结果与讨论

精密度、线性和准确度是仪器和分析方法测试验证的重要参数,为验证三通道气相色谱系统及方法是否满足大气温室气体监测需求,本研究对系统精密度、线性性能和准确度进行了针对性实验测试,同时将数据与世界气象组织/全球大气观测(WMO/GAW)实验室间比对分析的质控标准进行了比对。

2.1 精密度测试

在试验研究中,分析方法的精密度是指在规定的条件下,从同一均匀样品的多次抽样中获得的一系列测量值之间的一致性的密切程度^[13]。精密度是评估气相色谱系统性能的重要指标,三通道气相色谱系统通过计算重复进样的相对标准偏差(RSD)来评价精密度。将标准气体 C* 接入系统,并连续进样分析 97 次。CH₄、CO 和 SF₆ 采用峰高定量,N₂O 和 CO₂ 采用峰面积定量^[12],利用测量的

前后两个标准气体响应信号(峰高或峰面积)平均值和标称摩尔分数计算该次测量的摩尔分数^[12],计算的摩尔分数的标准偏差(SD)和 RSD 如表 3 所示。CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 的 RSD 分别为 0.08%、1.90%、0.05%、0.08% 和 0.66%,SD 分别为 1.70×10^{-9} 、 3.63×10^{-9} 、 0.20×10^{-6} 、 0.26×10^{-9} 、 0.07×10^{-12} 。由表 4 可知,与青海瓦里关站原有的双通道气相色谱^[12]相比,SF₆ 的标准偏差降低了 0.03×10^{-12} 。卿雪梅等^[14]利用 Picarro G-2401 型分析仪分析 CO₂ 和 CH₄ 的重复性标准偏差为 0.02×10^{-6} 和 0.1×10^{-9} ,该系统与 Picarro G-2401 型分析仪测定的精密度尚存在一定差距。但 CH₄、CO、CO₂、N₂O 均能达到 WMO/GAW 实验室间比对分析的拓展目标(CH₄: $\pm 4 \times 10^{-9}$; CO: $\pm 5 \times 10^{-9}$; CO₂: $\pm 0.2 \times 10^{-6}$; N₂O: $\pm 0.3 \times 10^{-9}$),系统的精密度表现良好。

表 3 利用峰高或峰面积定量计算目标物得到的摩尔分数及其偏差和 RSD (n=95)

Table 3 Mole fractions and their deviations, RSDs of the targets calculated from areas and heights (n=95)

Analyte	Average mole fraction	SD (1σ)	RSD/%
CH ₄	2005.0×10^{-9}	1.70×10^{-9}	0.08
CO	191.6×10^{-9}	3.63×10^{-9}	1.90
CO ₂	422.24×10^{-6}	0.20×10^{-6}	0.05
N ₂ O	334.39×10^{-9}	0.26×10^{-9}	0.08
SF ₆	10.76×10^{-12}	0.07×10^{-12}	0.66

CH₄, CO, and SF₆ are quantified by peak height; N₂O and CO₂ are quantified by peak area.

2.2 线性测试

将 C1、C2、C3、C4 和 C5 共 5 瓶标准气体接入气相色谱系统,依次重复进样测定 55 次,共计 275 个响应结果。CO₂ 和 N₂O 在仪器上的峰面积响应值标准偏差较大,且 FID 为线性响应,而 ECD 一般为非线性响应^[12],故利用最小二乘法,对 CH₄、CO 和 SF₆ 峰高平均值(y)与标称摩尔分数(x)进行线性拟合,对 N₂O、CO₂ 峰面积平均值(y)与标称摩尔分数(x)进行二次多项式拟合。

由表 5 可知,CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 的响应值与标称摩尔分数的线性相关系数 (*R*²) 均为 0.999 9,表明系统对摩尔分数范围分别为 1 922.6×10⁻⁹~2 622.3×10⁻⁹ 的 CH₄、146.8×10⁻⁹~428.9×10⁻⁹ 的 CO、374.94×10⁻⁶~595.47×10⁻⁶ 的 CO₂、304.59×10⁻⁹~349.06×10⁻⁹ 的 N₂O 和 8.45×10⁻¹²~14.16×10⁻¹² 的 SF₆ 有良好的线性响应。

在线性回归分析中,与分析方法相关的不确定性的估计在数据质量验证中尤为重要,是环境分析的重要组成部分。测量值的可变性可能是与不准确或缺乏高精度有关,其综合了与分析程序相关的所有误差源的影响^[15,16]。为验证线性回归模型的假设可行性,利用误差的估计值即残差^[17]进一步分析线性特征,结果如图 3。利用一次线性模型拟合的 CH₄、CO 和 SF₆ 残差平均值分别为±0.4×10⁻⁹、±1.2×10⁻⁹、±0.01×10⁻¹², N₂O、CO₂ 利用二次多项式拟合模型的残差平均值分别为±0.11×10⁻⁹、±0.23×10⁻⁶, CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 均能达到 WMO/GAW 实验室间比对分析拓展目标 (CH₄:±4×10⁻⁹; CO:

±5×10⁻⁹; N₂O:±0.3×10⁻⁹; SF₆:±0.05×10⁻¹²)^[18,19], 达到 WMO/GAW 大气观测结果比对要求。

2.3 准确度测试

除了评估精密度以外,准确度测试也是评估仪器性能的重要指标之一。准确度是指测定值和常规真值或可接受的参考值之间的接近程度,与测量偏差有关^[20]。

选择浓度较为接近环境大气浓度的工作标准气体能够提高 N₂O 观测精度^[21],故测试准确度时选择最接近环境浓度的 C3 当作未标定气体。利用回归模型,将 C1、C2、C4、C5 4 瓶标准气体 CH₄、CO 和 SF₆ 峰高平均值 (*y*) 与标称摩尔分数 (*x*) 进行线性拟合,N₂O、CO₂ 峰面积平均值 (*y*) 与标称摩尔分数 (*x*) 进行二次多项式拟合。建立方程,然后将 C3 当作未标定空气,利用 C3 标准气体进样响应值和回归方程,计算摩尔分数,并与其标称摩尔分数比对,结果见表 6。利用回归方程计算的 CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 值与标称摩尔分数偏差分别为 0.15×10⁻⁹、0.20×10⁻⁹、0.37×10⁻⁶、0.35×10⁻⁹ 和 0.02×10⁻¹²,

表 4 色谱系统精密度比较
Table 4 Comparison of different GC system precision

Analyte	SDs			RSDs/%			
	Ref. [9]	Ref. [12]	This work	Ref. [10]	Ref. [11]	Ref. [12]	This work
CH ₄	32×10 ⁻⁹	0.63×10 ⁻⁹	1.70×10 ⁻⁹	0.5-3.5	-	0.04	0.08
CO	-	0.55×10 ⁻⁹	3.63×10 ⁻⁹	0.5-3.5	-	0.50	1.90
CO ₂	1.29×10 ⁻⁶	-	0.20×10 ⁻⁶	0.5-3.5	0.4-6.6	-	0.05
N ₂ O	5×10 ⁻⁹	0.25×10 ⁻⁹	0.26×10 ⁻⁹	-	1.0-5.1	0.08	0.08
SF ₆	-	0.10×10 ⁻¹²	0.07×10 ⁻¹²	-	-	1.80	0.66

-: unmeasured.

表 5 仪器线性响应结果
Table 5 Linear response results of GC system

Analyte	Regression equation	<i>R</i> ²	Mole fraction range
CH ₄	<i>y</i> = 0.023 <i>x</i> - 0.082	0.9999	1922.6×10 ⁻⁹ - 2622.3×10 ⁻⁹
CO	<i>y</i> = 0.007 <i>x</i> - 0.148	0.9999	146.8×10 ⁻⁹ - 428.9×10 ⁻⁹
CO ₂	<i>y</i> = -0.002 <i>x</i> ² + 41.295 <i>x</i> - 343.036	0.9999	374.94×10 ⁻⁶ - 595.47×10 ⁻⁶
N ₂ O	<i>y</i> = 0.006 <i>x</i> ² + 22.861 <i>x</i> - 1816.137	0.9999	304.59×10 ⁻⁹ - 349.06×10 ⁻⁹
SF ₆	<i>y</i> = 1.992 <i>x</i> + 1.083	0.9999	8.45×10 ⁻¹² - 14.16×10 ⁻¹²

y: peak height (CH₄, CO, SF₆) or peak area (CO₂, N₂O); *x*: mole fraction.

表 6 准确度测试结果
Table 6 Accuracy test results of GC system

Analyte	Regression equation	<i>R</i> ²	Calculated value	Calibrated value	Difference
CH ₄	<i>y</i> = 0.023 <i>x</i> - 0.077	0.9999	2232.65×10 ⁻⁹	2236.8×10 ⁻⁹	0.15×10 ⁻⁹
CO	<i>y</i> = 0.007 <i>x</i> - 0.152	0.9998	256.0×10 ⁻⁹	255.8×10 ⁻⁹	0.20×10 ⁻⁹
CO ₂	<i>y</i> = -0.002 <i>x</i> ² + 41.202 <i>x</i> - 321.621	0.9999	453.75×10 ⁻⁶	453.38×10 ⁻⁶	0.37×10 ⁻⁶
N ₂ O	<i>y</i> = 0.023 <i>x</i> ² + 11.798 <i>x</i> + 3622.442	0.9999	332.34×10 ⁻⁹	332.69×10 ⁻⁹	0.35×10 ⁻⁹
SF ₆	<i>y</i> = 1.992 <i>x</i> + 1.066	0.9999	10.88×10 ⁻¹²	10.86×10 ⁻¹²	0.02×10 ⁻¹²

y: peak height (CH₄, CO, SF₆) or peak area (CO₂, N₂O); *x*: mole fraction.

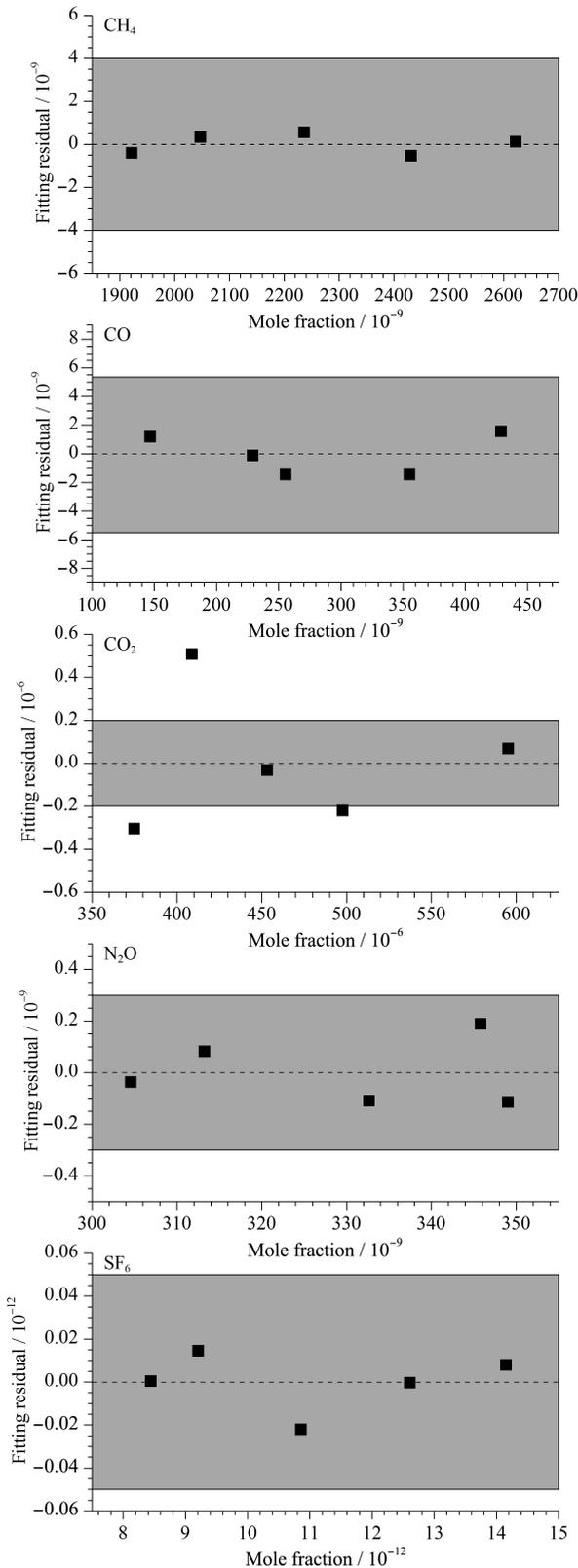


图 3 标准气体拟合残差分布

Fig. 3 Standard gas fitting residual distribution

The gray areas represent World Meteorological Organization (WMO)/Global Atmospheric Watch (GAW) expanded quality control target.

CH₄、CO 和 SF₆ 均能达到 WMO/GAW 实验室间比对分析拓展目标,能够很好地满足本底站高精度监测要求。

2.4 试运行测试

图 4 为杭州市区 2021 年 5~7 月大气中 60 天 CH₄、CO、CO₂、N₂O、SF₆ 的日变化特征。在城市地区,高强度的人为活动排放和气象条件是影响温室气体摩尔分数时空分布的主要因素^[22]。如图 4,在 5~7 月,除了 SF₆,大气 CH₄、CO、N₂O 和 CO₂ 均在下午 14:00~16:00 间达到最小值,且出现明显的早晚高峰现象。研究表明,夏季下午 14:00 时分对流层边界层高度较高,大气对流活动强烈,垂直混合增强,有利于低层大气中气体的稀释和扩散^[23],同时 CO₂ 的低值又与日出后至下午的光合作用持续吸收 CO₂ 有关^[24]。监测到的早晚峰值现象与城市上下

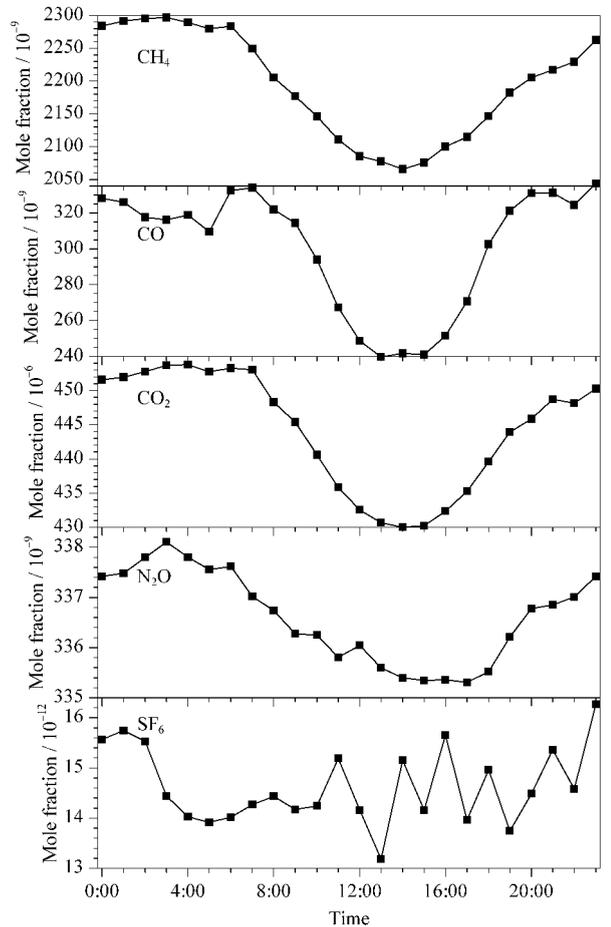


图 4 杭州市区 2021 年 5~7 月大气中的 CH₄、CO、CO₂、N₂O、SF₆ 摩尔分数日变化 (n=60)

Fig. 4 Diurnal variations of atmospheric CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆ mole fractions in Hangzhou from May to July in 2021 (n=60)

The time series is consistent with Fig. 5 below.

班高峰时间对应,峰值主要来自于城市交通源的贡献^[25,26]。CO₂ 日变化呈现典型的单峰形态,日振幅为 23.86×10^{-6} ,日平均摩尔分数为 $444.2 \times 10^{-6} \pm 1.2 \times 10^{-6}$,明显高于《中国温室气体公报》报道的杭州临安大气区域本底站 2019 年监测到的 CO₂ 摩尔分数 ($426.2 \times 10^{-6} \pm 0.4 \times 10^{-6}$),反映了杭州市区高度密集的交通源和工业源等强人为排放对大气 CO₂ 浓度的直接影响^[27]。

图 5 是 2021 年 5~7 月监测的杭州市区空气中 CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 含量的时间序列变化情况。其中 CH₄、CO、N₂O 和 CO₂ 在 5 月底即春末摩尔分数较高,到 7 月下旬有明显的下降趋势。在夏季,CH₄、CO 和 CO₂ 在大气中的汇增强,即 CH₄、CO

与 OH 自由基活跃的光化学反应和陆地生态系统植物增强的光合作用对 CO₂ 的吸收。同时夏季边界层高于春季,有利于大气的混合与扩散。这种季节变化与北京上甸子、浙江临安、青海瓦里关等站点变化趋势一致^[28,29]。目标气 T 的 CH₄、CO、CO₂、N₂O 和 SF₆ 摩尔分数平均值分别为 $2\ 072.2 \times 10^{-9}$ 、 189.0×10^{-9} 、 414.15×10^{-6} 、 319.89×10^{-9} 和 10.25×10^{-12} ,SD 分别为 1.2×10^{-9} 、 1.2×10^{-9} 、 0.31×10^{-6} 、 0.43×10^{-9} 和 0.33×10^{-12} ,RSD 分别为 0.06%、0.65%、0.07%、0.13% 和 3.2%。T 的响应结果显示系统在试运行期间精密度较好,CH₄、CO 符合 WMO/GAW 实验室间比对分析的拓展目标,完全能够应用于背景地区的浓度高精度监测。

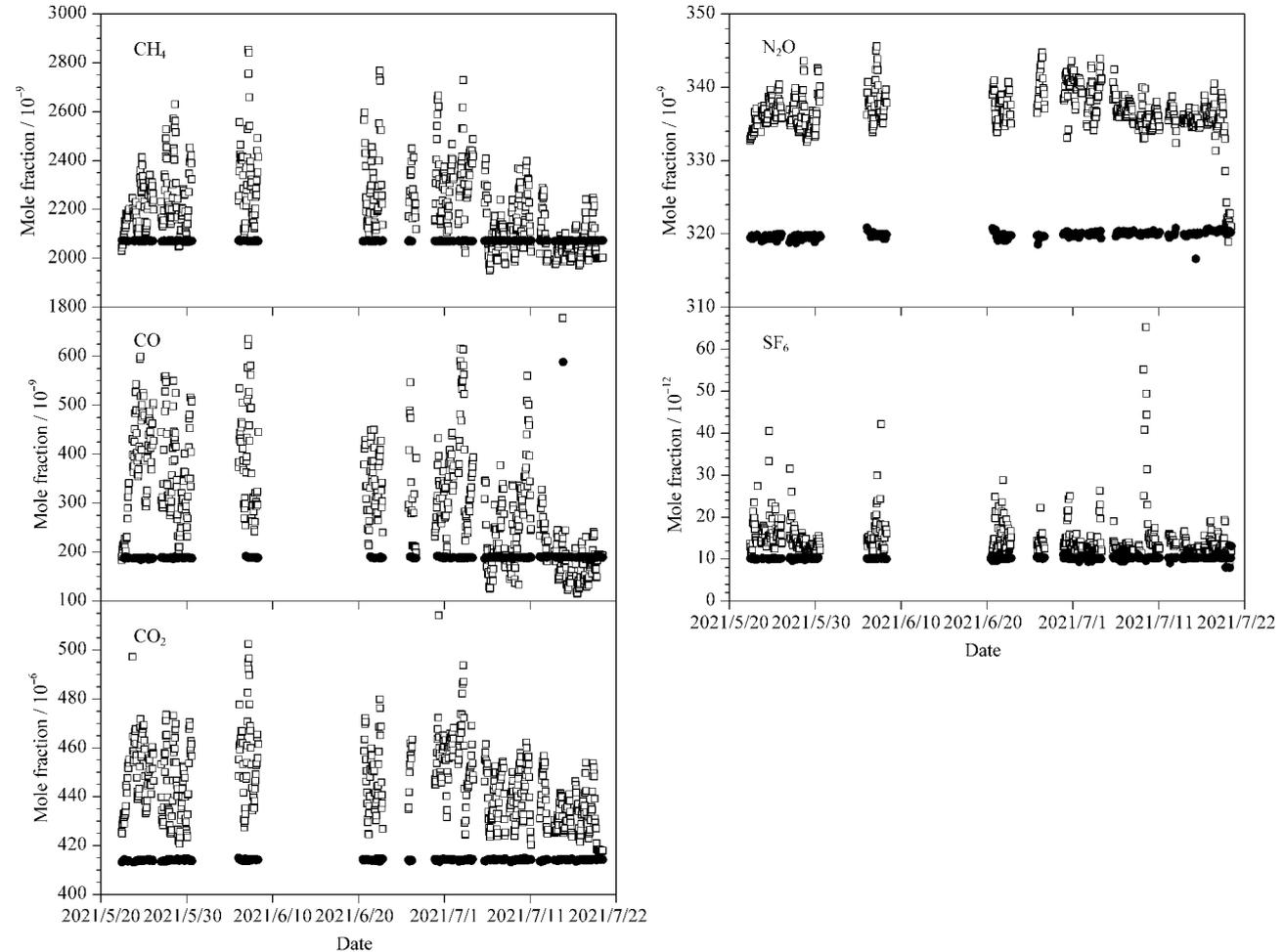


图 5 系统试运行期间杭州市区大气的 CH₄、CO、CO₂、N₂O、SF₆ 摩尔分数变化情况

Fig. 5 Variations of mole fractions of CH₄, CO, CO₂, N₂O and SF₆ in the atmosphere of the urban area of Hangzhou during the trial operation of the system

The hollow boxes in the figure represent the mole fractions of the ambient atmosphere of Hangzhou, and the solid dots represent the mole fractions of the target gas measured by the GC system, the above data have not been filtered by background and non-background data. The system is used for both laboratory calibration and off-line sample analysis, thus the partial data missed.

3 结论

本研究以传统气相色谱分析法为基础,通过自主设计、集成和优化调试,建立了高精度、高灵敏度、高准确度,且适用于环境大气中 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 N_2O 和 SF_6 同步自动化连续监测的三通道气相色谱系统。该研发系统具有技术自主可控、运行成本更低、自动化水平更高等优势,能够满足城市温室气体高精度监测要求,可作为目前高精度温室气体监测仪器市场的重要补充。

参考文献:

- [1] World Meteorological Organization (WMO). The State of the Global Climate in 2020. (2021-11-12). Available online. <https://public.wmo.int/en/our-mandate/climate/wmo-state-of-global-climate>
- [2] Li B, Gasser T, Ciais P, et al. *Nature*, 2016, 531(7594): 357
- [3] Dong C Q, Yang Y P, Liu X F, et al. *Waste Manage*, 2009, 29(1): 272
- [4] Liu S, Fang S X, Liu P, et al. *Atmos Chem Phys*, 2021, 21(1): 393
- [5] Ding A J, Wang T, Fu C B, et al. *J Geophys Res Atmos*, 2013, 118(16): 9475
- [6] Liu S, Fang S X, Liang M, et al. *Atmos Res*, 2019, 220: 169
- [7] Conil S, Helle J, Langrene L, et al. *Atmos Meas Tech*, 2019, 12(12): 6361
- [8] Mondini C, Sinicco T, Cayuela M L, et al. *Talanta*, 2010, 81: 849
- [9] Wang Y S, Liu G R, Wang Y H, et al. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003(10): 84
王跃思,刘广仁,王迎红,等. 环境污染治理技术与设备, 2003(10): 84
- [10] Zhang L P, Wang J R, Chen W, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(9): 1119
张丽萍,王久荣,陈闻,等. 分析测试学报, 2017, 36(9): 1119
- [11] Pascale R, Caivano M, Buchicchio A, et al. *J Chromatogr A*, 2017, 1480: 62
- [12] Fang S X, Zhou L X, Zhang F, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(1): 52
方双喜,周凌晞,张芳,等. 环境科学学报, 2010, 30(1): 52
- [13] Ratola N, Santos L, Herbert P, et al. *Anal Chim Acta*, 2006, 573/574: 202
- [14] Qing X M, Zang K P, Lin Y, et al. *Environ Chem*, Accepted
卿雪梅,臧昆鹏,林溢,等. 环境化学, 已接受
- [15] Pindado J O, Perez Pastor R M. *Anal Chim Acta*, 2012, 724: 20
- [16] Pano-Farias N S, Ceballos-Magana S G, Muniz-Valencia R, et al. *J Food Drug Anal*, 2017, 25(3): 501
- [17] Correndo A A, Hefley T J, Holzworth D P, et al. *Agr Syst*, 2021, 192: 103194
- [18] Gomez-Pelaez A J, Ramos R, Cuevas E, et al. *Atmos Meas Tech*, 2019, 12(4): 2043
- [19] WMO Greenhouse Gas Bulletin. No. 17. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations Through 2020. (2021-10-25). https://public.wmo.int/en/resources/library/GHG_Bulletin_17
- [20] Gauch H G, Hwang J T G, Fick G W, et al. *Agron J*, 2003, 95: 1442
- [21] Pan J J, Fang S X, Wang H Y, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, 38(5): 1768
潘京京,方双喜,王红阳,等. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1768
- [22] Liu S, Fang S X, Liang M, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 691: 675
- [23] Chen Y, Ma Q L, Lin W L, et al. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20(24): 15969
- [24] Sreenivas G, Mahesh P, Subin J, et al. *Atmos Chem Phys*, 2016, 16(6): 395
- [25] Zhang X, Hu N, Liu S D, et al. *Environment Science*, 2017, 38(2): 469
张雪,胡凝,刘寿东,等. 环境科学, 2017, 38(2): 469
- [26] Barth M, Boriboonsomsin K. *J Transport Res Bd*, 2008, 2058(1): 163
- [27] Pu J J, Xu H H, Gu J Q, et al. *China Environmental Science*, 2012, 32(6): 973
浦静姣,徐宏辉,顾骏强,等. 中国环境科学, 2012, 32(6): 973
- [28] Fang S X, Zhou L X, Xu L, et al. *Environment Science*, 2012, 33(9): 2917
方双喜,周凌晞,许林,等. 环境科学, 2012, 33(9): 2917
- [29] Fang S X, Zhou L X, Tans P P, et al. *Atmos Chem Phys*, 2014, 14(5): 2541