

大气 CO₂ 标准气浓度标定及采样瓶 CO₂ 浓度分析系统

张晓春^{1,2} 蔡永祥³ 温玉璞² 周凌晔² 汤洁²

(1 北京大学物理学院大气科学系,北京,100871;2 中国气象科学研究院,中国气象局大气成分观测与服务中心,中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081;3 中国大气本底基准观象台,西宁 810001)

摘要 对美国 NOAA/CMDL 开发的用于我国大气本底监测的非色散红外 CO₂ 瓶分析和标准气标定系统做了测试与讨论,并对在青海瓦里关、浙江临安、黑龙江龙凤山和北京上甸子所采集到的实验性空气样品中的 CO₂ 浓度进行了测量,与瓦里关在线连续测量结果进行了对比,结果均表明该系统具有较高的灵敏度、精确度和较好的稳定性,具备了从进样到数据处理等较为完整的自动化功能,具有简便易行、准确可靠等特点,可用于大气 CO₂ 标准气体的标定及采样瓶分析。测量和对比结果也表明,样瓶采样和分析系统可在一定程度上替代现场连续测量系统,在不同的地点进行采样并进行集中分析也是一种较为经济、实用的方法。

关键词 红外分析 CO₂ 标定 标准气 瓶采样

引言

大气 CO₂ 作为非常重要的温室气体之一,它在大气中的含量虽然不大,但却和人类活动密切相关,它与其它一些温室气体浓度的变化势必影响全球辐射能量等的变化,进而影响全球气候。对 CO₂ 的研究一直是国内外专家研究的重要课题之一^[1-3]。

非色散红外分析技术(NDIR)是世界气象组织(WMO)全球大气监测计划(GAW)推荐的大气 CO₂ 浓度测量的主要方法之一^[4],该技术是利用 CO₂ 对红外辐射选择性吸收的原理来测量 CO₂ 的浓度。由于 NDIR 技术可利用多个标准气对样品进行综合测量,而且响应时间较快,具有较高的测量精度和稳定性,对于获取连续的 CO₂ 监测资料以及测定采集的样品而言,均是一种行之有效的方法。通常情况下,连续测量系统易受到诸如观测场地、仪器设备、用电等条件的制约;而相比之下,瓶采样技术的适用范围更大,其采样设备结构较为简单,是一种简便、经济的技术设备,具有便于携带、易于操作、采样地点灵活等特点,可广泛用于多种气体的野外采样,在大气

化学及环境科学研究中有广泛的应用前景。

在大气 CO₂ 浓度的测量和分析过程中,CO₂ 标准气浓度的准确与否将直接影响到测量和分析结果的准确性。为此,建立合理的 CO₂ 标定流程以及高效、准确和精度较高的红外气体分析系统,对于测量标准的传递和标准气浓度漂移的校准,以保证监测结果的国际可比性等,都有着极为重要的意义。1994 年,中国气象科学研究院的研究人员通过与 WMO 及美国国家海洋大气局(NOAA)气候监测与诊断实验室(CMDL)合作,建立了我国第一套大气 CO₂ 标准气浓度标定及采样瓶 CO₂ 浓度分析系统。系统主要用于全球大气本底监测站 CO₂ 标准气浓度的标定,构建我国大气 CO₂ 的标准传递体系;同时,对不同采样地点采集的大气样品中 CO₂ 的浓度进行测量和分析。为探讨和研究这套非色散红外分析系统在大气本底监测中的应用,对系统的测量和分析方法进行评估,本研究使用不同浓度的 CO₂ 标准气,对系统的标定和样瓶分析特性进行了测试,并对瓦里关、龙凤山、上甸子及临安 4 个大气本底监测站采集的空气样品的 CO₂ 浓度进行了测定。

科技部基础性工作项目 G99-A-07“大陆大气基准研究”资助

作者简介:张晓春,男,1968 年生,学士,高级工程师,从事大气成分观测技术与科学支撑工作,Email:xczhang@cams.cma.gov.cn

收稿日期:2004 年 7 月 26 日;定稿日期:2005 年 2 月 19 日

1 测量方法和系统

大气 CO₂ 标准气浓度标定及采样瓶分析系统的结构如图 1 所示。系统使用 LI-COR 6251 型 NDIR 分析仪作为测量中心,通过样品气传送单元切换进气管路,控制气体流向,从而使之同时具备了标准气标定和采样瓶分析两种相互独立的功能。

所谓标准气的标定主要是利用二级标准气(L1

~ L5)对工作标准气(W1、W2)和采样瓶分析标准气(W、X、Y)进行标定,以掌握标准气浓度的漂移情况。由于受系统限制,每次只能对其中的两瓶标准气进行标定。采样瓶分析主要是对样品瓶进行分析和测量。为保证测量结果,需要进行系统检查和预分析检验等。该功能每次可同时对 4 个采样瓶的样品进行测量,分析一个采样瓶样品的时间大约为 1.8 min。

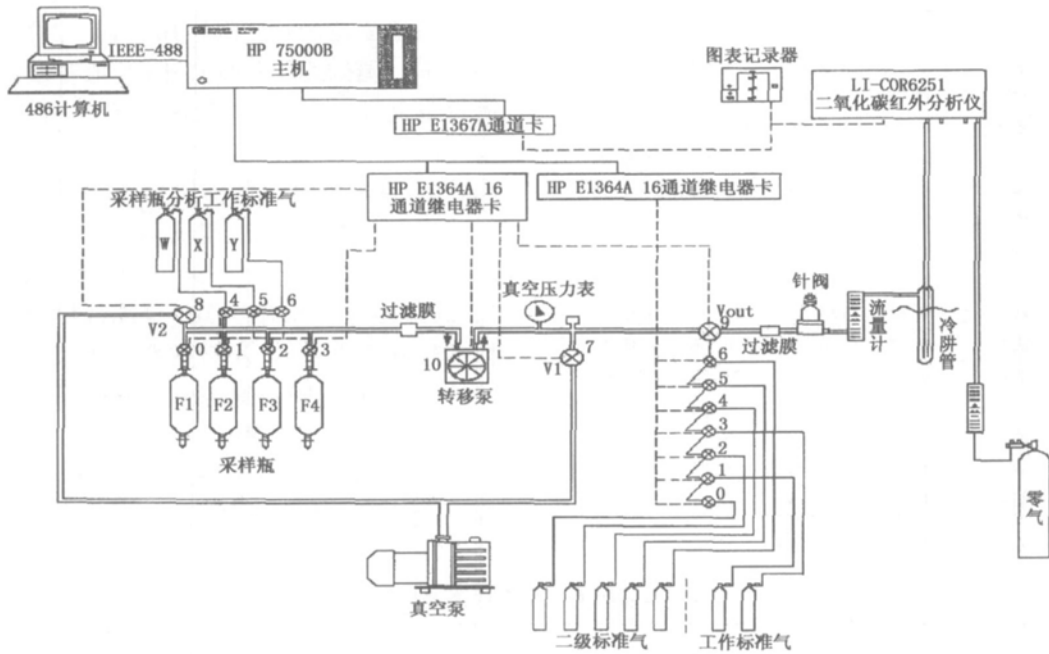


图 1 标准气标定及采样瓶分析系统结构示意图

2 基本性能

2.1 标准的标定结果

利用标准气的标定功能对工作标准气等进行连续标定,以测试系统的稳定性及连续性。使用的 5 瓶二级标准气(L1 ~ L5)以及 2 瓶被标定的工作标准气(W1、W2)和 3 瓶用于采样瓶分析的工作标准气(W、X、Y)的序列号及浓度等参见表 1。

表 1 二级标准气、工作标准气和采样瓶工作标准气参数

代码	钢瓶序号	浓度/10 ⁻⁶	代码	钢瓶序号	浓度/10 ⁻⁶
L1	121502	343.52	W1	117919	350.52
L2	117905	350.64	W2	1222	378.92
L3	121960	356.52	W	117924	345.27
L4	117915	366.63	X	117909	358.45
L5	117899	379.47	Y	1156	373.38

表 2 给出了工作标准气 W1 和 W2、采样瓶测量标准气 W、X、Y 的标定结果。为保证系统的测量精度和准确性,在数据统计时对起始运行的第一周期数据予以剔除。可以看出,该标定测量系统具有较好的稳定性和可重复性,在 345 × 10⁻⁶ ~ 379 × 10⁻⁶ 浓度(体积比,下同)范围内,仪器的平均测量精度为 0.004%,完全满足大气 CO₂ 浓度测量的要求。

2.2 采样瓶样品分析测试

2.2.1 单一标准气的模拟测试

将一瓶刚标定过的工作标准气(序号为 #1222, CO₂ 浓度为 378.85 × 10⁻⁶)分成 4 路,通过不锈钢管路分别接在测量系统的 4 个采样瓶测量端口(依次为 F1、F2、F3、F4),以模拟采样瓶样品进行分析,样品气流量约 300 ml/min,进样时间为 20 s。模拟测试共进行了 3 组测量,结果见表 3。

表2 工作标准气(W1、W2)及采样瓶标准气(W、X、Y)的标定结果

钢瓶 序列号	钢瓶 代码	测量次数	浓度/ 10^{-6}				与给定值间 的偏差/ 10^{-6}	系统精度 %
			平均值	标准差	最小值	最大值		
117919	W1	4	350.47	0.021	350.45	350.49	0.05	0.006
1222	W2	4	378.85	0.006	378.84	378.85	0.07	0.002
117924	W	13	345.40	0.009	345.37	345.41	0.13	0.003
117909	X	5	358.35	0.017	358.32	358.36	0.10	0.005
1156	Y	7	373.26	0.007	373.25	373.27	0.11	0.002

表3 单一标准气瓶模拟采样瓶样品测量结果 10^{-6}

		F1	F2	F3	F4
第1组 (7次进样)	平均	378.72	378.82	378.84	378.84
	标准差	0.05	0.03	0.03	0.03
	最大	378.82	378.85	378.87	378.87
	最小	378.68	378.78	378.81	378.79
	偏差	-0.14	-0.04	-0.02	-0.02
第2组 (10次进样)	平均	378.76	378.80	378.81	378.82
	标准差	0.05	0.07	0.05	0.04
	最大	378.85	378.90	378.88	378.87
	最小	378.68	378.65	378.70	378.75
	偏差	-0.09	-0.05	-0.05	-0.03
第3组 (5次进样)	平均	378.73	378.82	378.84	378.85
	标准差	0.03	0.05	0.04	0.03
	最大	378.77	378.88	378.89	378.89
	最小	378.69	378.74	378.79	378.82
	偏差	-0.12	-0.03	-0.01	0.00

注:F1~F4表示4个采样瓶测量端口,下同。

可以看出,所有端口的测量精度都在WMO所要求的精度范围(小于 0.10×10^{-6})之内。除第一端口F1的浓度略为偏低外,其他各端口都有较好的可重复性,测量结果的偏差较小,平均为 0.03×10^{-6} 。

2.2.2 两瓶标准气的模拟测试

采用2瓶不同浓度的标准气W1(序号为#117919,浓度为 350.45×10^{-6})和W2(序号为#1222,浓度为 378.85×10^{-6})进行模拟测试。每瓶标准气分成2路,接入测量系统的4个采样瓶测量端口,并针对不同的管路冲洗和样气平衡时间,样气流量等进行了模拟测试。

(1) 标准气W2接F1和F2,标准气W1接F3和F4,测试的结果见表4。

表4 两瓶标准气的模拟测试结果之一

10^{-6}

		F1	F2	F3	F4	备注
第1组(2次进样)	平均	378.75	378.82	350.57	350.51	平衡15s
	标准差	0.04	0.01	0.01	0.01	冲洗20s
	最大	378.77	378.83	350.57	350.52	流量约730 ml/min
	最小	378.72	378.81	350.56	350.50	
第2组(5次进样)	平均	378.80	378.84	350.54	350.52	平衡20s
	标准差	0.06	0.04	0.02	0.02	冲洗20s
	最大	378.89	378.87	350.57	350.56	流量约730 ml/min
	最小	378.72	378.79	350.52	350.50	
第3组(13次进样)	平均	378.79	378.84	350.56	350.52	平衡20s
	标准差	0.01	0.01	0.01	0.01	冲洗20s
	最大	378.82	378.86	350.59	350.54	流量约930 ml/min
	最小	378.77	378.82	350.53	350.50	
第4组(6次进样)	平均	378.81	378.85	350.55	350.51	平衡15s
	标准差	0.03	0.02	0.04	0.04	冲洗40s
	最大	378.85	378.87	350.58	350.53	流量约440 ml/min
	最小	378.75	378.82	350.47	350.43	
第5组(10次进样)	平均	378.83	378.86	350.57	350.52	平衡20s
	标准差	0.02	0.01	0.03	0.03	冲洗50s
	最大	378.85	378.88	350.59	350.54	流量约440 ml/min
	最小	378.79	378.84	350.51	350.45	

由测试结果可以看出,各组测量结果的标准差均较小,表明瓶分析结果的离散程度较小,同一瓶标准气测试结果的平均值间的最大偏差为 0.06 ×

10⁻⁶,最小为 0.02 × 10⁻⁶,均在系统的测量允许误差围之内。

(2) 标准气 W1 接 F1 和 F2,标准气 W2 接 F3

表 5 两瓶标准气的模拟测试结果

		F1	F2	F3	F4	备注
第 1 组(6 次进样)	平均	350.54	350.51	378.82	378.87	平衡 20 s
	标准差	0.01	0.03	0.03	0.02	冲洗 90 s
	最大	350.55	350.55	378.86	378.90	流量约 304 ml/min
	最小	350.51	350.47	378.79	378.84	
第 2 组(7 次进样)	平均	350.52	350.50	378.84	378.87	平衡 20 s
	标准差	0.02	0.03	0.02	0.04	冲洗 90 s
	最大	350.54	350.55	378.87	378.94	流量约 440 ml/min
	最小	350.49	350.45	378.82	378.83	

和 F4,测试结果见表 5。可以看出,在选定的测试条件下,模拟测试的结果与前一致。

采用 2 瓶标准气的模拟测试结果表明,改变系统的平衡时间、管路的冲洗时间以及气体的流量等,虽然能起到改善测量结果的作用,但对于提高系统测量的准确度而言,效果并不明显。为此,需要在系统的硬件设备等方面进行改进,例如,提高系统管路的真空度,减小管路体积等。

对于采样瓶分析功能的测试,因不具备将已知浓度的同一标准气压入采样瓶的设备,故未用采样瓶灌充标准气的方法进行进一步的模拟测试。

3 实际样瓶分析结果

3.1 不同采样点的样瓶分析结果

为进一步测试系统对实际大气样品的分析功能,使用 MAK5 便携式空气采样器和容积 2.5 L 玻璃采样瓶在北京上甸子、浙江临安、黑龙江龙凤山和青海瓦里关等地进行了试验性的采样。每次采样同时采集一对平行空气样品,采样管进气口距地高度约 5 m,在非静风条件下进行采样,有关采样瓶采样的方法等请参阅文献[5]。各采样站点的具体位置及环境状况如表 6 所示。各采样点采样瓶样品中 CO₂ 浓度的分析结果如图 2 所示。

表 6 大气 CO₂ 采样站点分布

	上甸子	临安	龙凤山	瓦里关
纬度	40°39' N	30°18' N	44°44' N	36°18' N
经度	117°07' E	119°45' E	127°36' E	100°55' E
海拔高度/m	287	139	331	3816
局地环境特征	农村自然环境,偶有村落影响	以农业为主的混合区,偶有影响	较偏远的农村环境,次生林	高山草地(浅草)受荒漠影响较大

由图 2 不同地区采样瓶分析结果可以看出,瓦里关大气 CO₂ 浓度的变化较为平稳,波动较小,具有大尺度背景的代表性;而北京上甸子、黑龙江龙凤山、浙江临安 3 地的大气 CO₂ 浓度变化较为剧烈,波动较大,体现了此 3 地小尺度背景的区域代表性,受地面植被及其它局地污染源的影响较为明显。

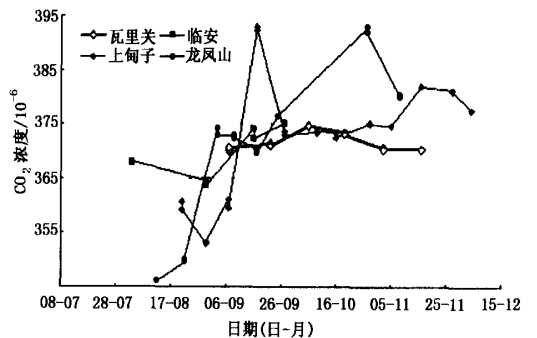


图 2 不同地区大气 CO₂ 样瓶采样的分析结果(2001 年)

3.2 瓦里关连续监测系统与样瓶分析结果对比

为进一步评估样瓶分析系统的性能,选取瓦里关 2003 年 6 月至 2004 年 5 月期间样瓶采样和连续监测系统(采样管口距地 80 m)的测量结果,并进行了对比分析,结果如图 3 所示。

对比结果间具有较好的相关性,经统计分析其相关系数达到 0.996。从图 3 的对比结果可以看出,二者之间具有很好的一致性,分析结果间存在着一定的偏差,最大 0.97 × 10⁻⁶,有 67%的数据间偏差小于 0.5 × 10⁻⁶,偏差的主要原因可能来自于:①测量仪器的系统误差;②所用标准气的传递误差;③采样和测量方式不同而产生的误差,一个是连续测

量,一个是将空气采集到样瓶中后再做分析;④采样管口高度不一致所带来的偏差;⑤其他原因产生的

误差等。尽管如此,二者间的数据仍具可比性,可以互为补充和作质量控制的依据。

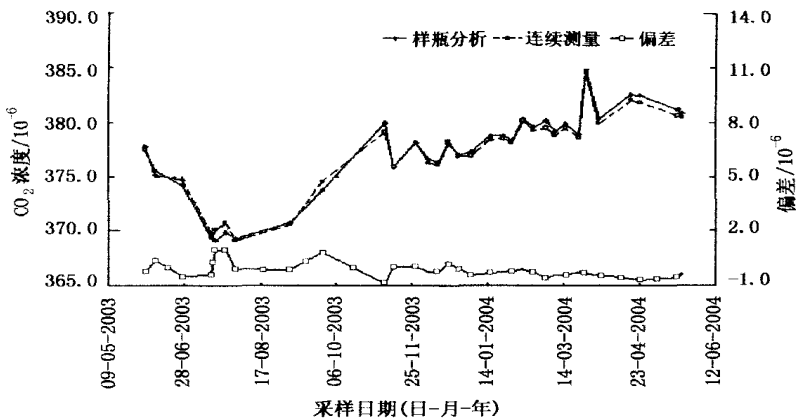


图3 瓦里关地区大气CO₂浓度连续测量与采样瓶分析结果的对比

对比测试结果还表明,采样瓶分析系统对采样瓶所采集的实际大气样品中的CO₂浓度具有较好的分析功能,适合用便携设备在不同地点采集到的空气样品的测量和分析。从某种意义上讲,便携式采样系统与采样瓶分析系统结合可以替代连续测量系统或作为一种补充和拓展测量的手段。

4 结论

通过对大气CO₂标准气标定及采样瓶分析系统的测试,可以得到以下主要结论:

(1) 大气CO₂标准气标定及采样瓶分析系统具有很高的分析精度和稳定的性能。其分析精度优于 0.1×10^{-6} ,再现性可达 0.01×10^{-6} ,其性能完全适用于各级CO₂标准气浓度的标定和传递。

(2) 系统的采样瓶分析功能适用于以便携设备在不同地点采集到的空气样品的测量和分析,可广泛应用于大气CO₂的源、汇及时空分布的深入研究,特别是对我国温室气体排放的综合研究等具有极为重要的意义。

(3) 瓦里关地区大气CO₂浓度的现场连续测量结果与采样瓶分析结果间具有很好的相关性,相关系数达0.996,并呈现出较好的一致性。尽管分析结果间有一定的偏差,但仍具可比性,二者可互为补充和作为质量控制的依据。

(4) 从瓦里关、上甸子、龙凤山和临安站实际大气样品的实验性测量中可大致看出:瓦里关大气

CO₂浓度变化较为平稳,波动较小,而其它3地大气CO₂的浓度变化较为剧烈,波动较大;仅有的资料也表明大气CO₂浓度具有明显的区域性分布特征。

(5) 系统气路的长短、冷阱管体积的大小、平衡时间、冲洗管路的时间、流量以及管路的真空度等均对系统精度产生一定影响。实验中少量数据的偏差可能与系统的局部设计(包括软件/硬件)有关,尚待进一步改进与完善。

致谢:在本文完成过程中,张东启博士提供了有关数据,温民进行了采样瓶的分析,在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

- 1 温玉璞,邵志清,徐晓斌,等.青海瓦里关大气二氧化碳本底浓度变化规律的观测研究,中国环境科学,1993,13(6):420-424
- 2 Komhyr W, Waterman L S, Taylor W R. Semiautomatic non dispersive infrared analyzer apparatus for CO₂ air sample analysis. Journal of Geophysical Research, 1983, 88: 1315-1322
- 3 王明星,曾庆存.大气中的二氧化碳含量.大气科学,1986,10(2):212-219
- 4 World Meteorological Organization/ Global Atmosphere Watch. Global Atmosphere Watch Guide, GA W-Report No.86, WMO/ TD No. 553, Geneva: WMO, 1993
- 5 张晓春,王治邦,乜虹,等.瓶采样技术在瓦里关大气本底监测中的应用.青海气象,2000,(1):58-61

(下转第547页)

Study of Atmospheric Carbon Dioxide Calibration and Flask Sample Analysis System

Zhang Xiaochun^{1,2} Cai Yongxiang³ Wen Yupu² Zhou Lingxi² Tang Jie²

(1 School of Physics, Peking University, Beijing 100871; 2 Chinese Academy of Meteorological Sciences (CAMS),
Centre for Atmosphere Watch and Services (CAWAS), Key Laboratory for Atmospheric Chemistry (LAC),
CMA, Beijing 100081; 3 China Global Atmosphere Watch Baseline Observatory, Xining 810001)

Abstract: The study focuses on a test and discussion of non-dispersive infrared CO₂ flask sample analysis and standard gas calibration system developed by NOAA/CMDL and used in the baseline atmosphere monitoring in China with the mixing ratios of carbon dioxide in the flask air samples tentatively taken at Waliguan (Qinghai), Linan (Zhejiang), Longfengshan (Heilongjian) and Shangdianzi (Beijing) being measured. Meanwhile, a comparison was made with the continuous online measurements at Waliguan. The results all indicate that the system is of high-level sensitivity, precision and stability with an automatic function from sample injection to data processing. It can be applied to the calibration of CO₂ standard gases and the analysis of flask samples, being easy operating and reliable. The air sampling and analyzing system can be used, to some extent, instead of the in-situ continuously monitoring system. It is also an economical and practical way to take samples in different sites and analyze together.

Key words: infrared analysis, carbon dioxide, calibration, standard gas, flask sampling