

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第11期

Vol.34 No.11

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

北京不同污染事件期间气溶胶光学特性 施禅臻,于兴娜,周斌,项磊,聂皓浩 (4139)

秋季渤海、北黄海大气气溶胶中水溶性离子组成特性与来源分析 张岩,张洪海,杨桂朋 (4146)

中国北部湾地区夏季大气碳气溶胶的空间分布特征 杨毅红,陶俊,高健,李雄,施展,韩保新,谢文彰,曹军骥 (4152)

改进的大气 CO₂、CH₄、N₂O、CO 在线观测 FTIR 系统 夏玲君,刘立新,周凌晔,方双喜,王红阳,张振波 (4159)

长沙市郊大气 CH₄ 浓度变化特征 刘鲁宁,王迎红,徐小娟,王卫东,王跃思 (4165)

麦草及其烟尘中正构烷烃的组成 刘刚,李久海,徐慧,吴丹 (4171)

过二硫酸盐降解碱液吸收的甲硫醇恶臭 杨世迎,王雷雷,冯琳玉,赵腊娟,石超 (4178)

污泥堆肥及其土地利用全过程的温室气体与氨气排放特征 钟佳,魏源送,赵振凤,应梅娟,周国胜,熊建军,刘培财,葛振,丁刚强 (4186)

长江口滨岸及近海水体中胶体的分布和理化性质研究 顾丽军,杨毅,刘敏,聂明华,李涛,侯立军 (4195)

海河流域主要河口区域沉积物中重金属空间分异及生态风险评价 吕书丛,张洪,单保庆,李立青 (4204)

汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征 东口朋宽,史江红,张晖,刘晓薇 (4211)

基于 L-THIA 模型的市桥河流域非点源氮磷负荷分析 李凯,曾凡棠,房怀阳,林澍 (4218)

合流制排水系统雨天溢流污染 CMB 法源解析 戴梅红,李田,张伟 (4226)

微藻脂肪酸在中国近海缺氧海水-沉积物界面中的降解模拟研究 随伟伟,丁海兵,杨桂朋,陆小兰,李文娟,孙立群 (4231)

太湖两种水生植物群落对沉积物中氮素的影响 马久远,王国祥,李振国,许宽,周锋,张佳 (4240)

表面流人工湿地中硫丹的去除规律研究 秦晶,高甫威,谢慧君 (4251)

带菌盐藻对不同形态砷的富集和转化研究 王亚,张春华,王淑,申连玉,葛滢 (4257)

镧改性沸石活性覆盖控制重污染河道底泥溶解性磷酸盐和铵释放研究 李佳,林建伟,詹艳慧 (4266)

底栖动物扰动对河床渗透性的影响研究 任朝亮,宋进喜,杨小刚,薛健 (4275)

铜绿微囊藻胞内物消毒副产物生成:氯化化和溴化比较 田川,郭婷婷,刘锐平,William Jefferson,刘会娟,曲久辉 (4282)

天然有机物对混凝效果影响机制及絮体特性分析 徐磊,俞文正,梁亮,王彤 (4290)

DOM 纳滤膜污染及对膜截留卡马西平性能的影响 丰桂珍,董秉直 (4295)

零价铁去除废水中的汞 周欣,张进忠,邱昕凯,王定勇 (4304)

Fe₃O₄ 稳定化纳米 Pd/Fe 对水中 2,4-D 的催化还原脱氯研究 周红艺,梁思,雷思思,雷双健 (4311)

不同粒径粉末活性炭对水中天然有机物吸附性能的比较研究 李政剑,石宝友,王东升 (4319)

氯化十六烷基吡啶改性活性炭对水中硝酸盐的吸附作用 郑雯婧,林建伟,詹艳慧,方巧,杨孟娟,王虹 (4325)

改性石墨烯对水中亚甲基蓝的吸附性能研究 吴艳,罗汉金,王侯,张子龙,王灿,王雨微 (4333)

经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题 朱健,吴庆定,王平,李科林,雷明婧,张伟丽 (4341)

硝酸盐对矿化垃圾中兼/厌氧甲烷氧化的影响 刘妍妍,龙焰,尹华,叶锦韶,何宝燕,张娜 (4349)

硫酸盐/氨的厌氧生物转化试验研究 张丽,黄勇,袁怡,李祥,刘福鑫 (4356)

硫酸盐还原-氨氧化反应的特性研究 袁怡,黄勇,李祥,张春蕾,张丽,潘杨,刘福鑫 (4362)

UASB 系统低 pH 运行时对产氢性能的分析 赵健慧,张百惠,李宁,王兵,李永峰 (4370)

响应面法优化赤泥负载 Co 催化剂制备及活性评价 李华楠,徐冰冰,齐飞,孙德智 (4376)

高浓度氨氮胁迫对纤细裸藻的毒性效应 刘炎,石小荣,崔益斌,李梅 (4386)

NAPLs 污染物垂向指流迁移分形表征中图像处理的影响研究 李慧颖,杜晓明,杨宾,伍斌,徐竹,史怡,房吉敦,李发生 (4392)

近 50 年浙江省耕作土壤有机质和酸碱度的变化特征 章明奎,常跃畅 (4399)

浙中典型富硒土壤区土壤硒含量的影响因素探讨 黄春雷,宋明义,魏迎春 (4405)

黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征 孙文广,甘卓亭,孙志高,李丽丽,孙景宽,孙万龙,牟晓杰,王玲玲 (4411)

崇明岛土壤中 MCCPs 的污染水平、组成与来源研究 孙阳昭,王学彤,张媛,孙延枫,李梅,马中 (4420)

福建戴云山山脉土壤有机氯农药残留及空间分布特征 瞿程凯,祁士华,张莉,黄焕芳,张家泉,张原,杨丹,刘红霞,陈伟 (4427)

电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平 邵科,尹文华,朱国华,巩宏平,周欣,王玲,刘劲松 (4434)

外源水溶性氟在茶园土壤中赋存形态的转化及其生物有效性 蔡荟梅,彭传燧,陈静,侯如燕,宛晓春 (4440)

丛枝菌根真菌在不同类型煤矸石山植被恢复中的作用 赵仁鑫,郭伟,付瑞英,赵文静,郭江源,毕娜,张君 (4447)

丛枝菌根真菌在矿区生态环境修复中应用及其作用效果 李少朋,毕银丽,孔维平,王瑾,余海洋 (4455)

超积累植物垂序商陆 (*Phytolacca americana* L.) 吸收锰机制的初步探讨 徐向华,李仁英,刘翠英,施积炎,林佳 (4460)

Shewanella oneidensis MR-1 对硫化汞的生物利用性研究 陈艳,王卉,司友斌 (4466)

基于我国西南地区儿童行为模式的 IEUBK 模型本地化研究 蒋宝,崔晓勇 (4473)

不同结构有机磷在(氢)氧化铝表面的吸附与解吸特征 柳飞,张延一,严玉鹏,刘凡,谭文峰,刘名茗,冯雄汉 (4482)

煤中铁元素赋存状态的超声逐级化学提取研究 熊金钰,李寒旭,董众兵,张颂,钱宁波,武成利 (4490)

植物对纳米颗粒的吸收、转运及毒性效应 杨新萍,赵方杰 (4495)

《环境科学》征订启事 (4239) 《环境科学》征稿简则 (4369) 信息 (4225, 4265, 4303, 4375)

改进的大气 CO₂、CH₄、N₂O、CO 在线观测 FTIR 系统

夏玲君^{1,2}, 刘立新¹, 周凌晞^{1*}, 方双喜¹, 王红阳¹, 张振波¹

(1. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 2. 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044)

摘要: 利用商用傅利叶变换红外光谱仪 (FTIR) 主机, 与自动进样模块及标气模块集成, 初步建立了一套可流程化、准确、高效分析大气 CO₂、CH₄、CO 和 N₂O 的在线观测系统. 测试结果表明, 该商用 FTIR 主机具有良好的精度, 但以仪器自带校正系数估算的结果绝对误差大, 尤其 CO 的绝对误差可达 38.8×10^{-9} , 无法满足在线观测要求. 集成后的 FTIR 系统改用可溯源至国际标准的工作标气进行计算, 有效降低了结果的绝对误差. 动态及静态两种模式下各要素实测值与标称值的摩尔分数绝对误差为 CO₂ $\leq 0.11 \times 10^{-6}$ 、CH₄ $\leq 1.8 \times 10^{-9}$ 、N₂O $\leq 0.15 \times 10^{-9}$ 、CO $\leq 0.5 \times 10^{-9}$, 能够满足大气在线观测需求. 利用该 FTIR 集成系统进行 6 d 的模拟在线观测, 采用动态流量模式 (Flow) 进样, 每隔 6 h 穿插高、低浓度工作标气及目标气进样, 用标气的标称值及系统更新的标气响应值计算样气及目标气结果. 目标气 CO₂/CH₄/N₂O/CO 的摩尔分数标准偏差分别为 0.05×10^{-6} 、 0.2×10^{-9} 、 0.07×10^{-9} 、 0.5×10^{-9} , 平均值与标称值之间的绝对误差分别为 0.09×10^{-6} 、 0.4×10^{-9} 、 0.14×10^{-9} 、 0.5×10^{-9} .

关键词: FTIR; 温室气体及相关微量成分; 标气模块; 自动进样模块; 在线观测

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4159-06

Study on the *in-situ* Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR

XIA Ling-jun^{1,2}, LIU Li-xin¹, ZHOU Ling-xi¹, FANG Shuang-xi¹, WANG Hong-yang¹, ZHANG Zhen-bo¹

(1. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 2. School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: The real-time, automatic, highly accurate and efficient system for measuring the mixing ratios of CO₂, CH₄, CO and N₂O has been developed by combining the commercial FTIR system (Wollongong University) with an auto-sampling system and a working standard module. Based on the tests conducted, the FTIR showed the high precision and a relatively low accuracy associated with its poor determination of correction factors. The absolute error of the mixing ratio of CO was above 38.8×10^{-9} , suggesting that FTIR alone could not meet the requirement for the real time measurement. Using the working standard gases to adjust results from the FTIR significantly improved the accuracy of measurements. For both static and dynamic conditions, the discrepancies between the measured results and the real values were below 0.11×10^{-6} , 1.8×10^{-9} , 0.15×10^{-9} and 0.5×10^{-9} for CO₂, CH₄, N₂O and CO respectively, meeting the requirements for the atmospheric real-time measurements. During 6 days *in-situ* measurements of greenhouse gas outside the lab, the precision of target gas can reach 0.05×10^{-6} , 0.2×10^{-9} , 0.07×10^{-9} , 0.5×10^{-9} for CO₂, CH₄, N₂O, CO, and inaccuracy can be 0.09×10^{-6} , 0.4×10^{-9} , 0.14×10^{-9} , 0.5×10^{-9} , respectively

Key words: FTIR; GHGs; working standard module; auto-sampling system; *in-situ* measurement

随着全球工业化进程的不断加快, 人类活动导致的大气温室气体浓度不断升高, 给全球的气候、生态、经济等各方面带来显著影响, 受到世界各国政府、科学家和社会公众的普遍重视. CO₂、CH₄、N₂O 对大气温室效应的贡献率分别为 64%、18% 和 6%^[1,2], 是《京都议定书》规定的需要减排的主要温室气体. CO 本身并不是直接的温室气体, 但其与 ·OH 的化学反应会影响大气的氧化性, 从而间接影响 CH₄、CO₂ 等温室气体在大气中的寿命^[3~5], 同时 CO 的主要来源为化石燃料燃烧、生物质燃烧以及大气中甲烷和非甲烷烃 (NMHC) 的氧化副产物, 因此, 大气中的 CO 又可以作为相关温室气体的重要示踪物.

传统的大气 CO₂ 浓度观测分析方法为非色散

红外吸收法 (NDIR) 和气相色谱-氢火焰离子化检测法 (GC-FID)^[6~8], CH₄ 和 N₂O 的基本分析方法主要是气相色谱法 (GC-FID/ECD)^[9,10], CO 的基本分析方法包括红外法和色谱法^[11~13]. 随着科技进步, 基于波长扫描光腔衰荡光谱技术 (CRDS)^[14~17] 和傅利叶红外光谱技术 (FTIR)^[18~24] 的温室气体观测分析设备逐渐投入应用. 其中 FTIR 技术由于具有高信噪比、高光谱分辨率及宽谱带等优点, 可以同时

收稿日期: 2013-02-07; 修订日期: 2013-04-28

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2010CB950601); 国家自然科学基金项目 (40905066, 41175116, 41273097); 科技部国际合作项目 (2011DFA21090); 中国气象局气象关键技术集成与应用项目 (CMAGJ2012M77, CMAGJ2013M73)

作者简介: 夏玲君 (1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为温室气体及其相关微量成分, E-mail: xialingjun@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: zhoulx@cma.gov.cn

对 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 进行观测分析,其商用仪器已受到广泛关注. 商用 FTIR 数据处理软件采用设定的校正系数进行浓度计算,但是,校正系数除与光腔内温度、压力、水汽变化、流量等已知因素相关外,还可能受到其它诸多未知因素不同程度的影响,环境条件微小的变化即可引起校正系数的不准确,从而影响结果的准确度.

1 材料与方法

1.1 实验仪器及原理

FTIR 方法的基本原理为红外光源经准直后成平行光射出,经过一定的光程穿过待测气体,透射光由入射光阑进入干涉仪后汇聚到红外探测器上,探测器测量得到干涉图,经傅里叶变换得到目标化合物的光谱信息. 商用 FTIR 主机为澳大利亚 Wollongong 大学研制,其在研发过程中增加了开放式的多次反射样品池,使光源发出的辐射在一定的路径上经过多次反射后进入干涉腔内,在不显著损失能量的前提下增加采样光程,进而提高了分析精度^[25,26]. 包括动态流量(F)和静态(S)两种进样模式:F 模式表示光腔被抽真空后充入样品进行分析时不关闭光腔,样品保持一定的流量或压力通过光腔进行光谱分析,因而可对连

续充入光腔的样品进行实时分析;S 模式表示光腔被抽真空后,光腔充满样品并达到设定的压力后,关闭光腔进行光谱分析.

本研究在商用 FTIR 主机的基础上,补充了自动进样模块和标气模块. 自动进样模块由 8 口自动进样阀及相关控制软件组成(美国 VICI Valco 仪器公司),可实现样品分析的自动流程化运行;标气模块由与大气浓度范围相适应的、可溯源至国际标准的高/低浓度标气(WH/WL)及目标气(T)组成,利用标气的标称值及系统分析产生的信号值,计算求得目标气及样气结果,目标气结果的精度及误差可有效考察系统的稳定性. 改进后的系统结构示意图见图 1,进样前,先用真空泵对光腔及进样管路抽真空,然后样品通过与 8 口自动进样阀连接的 FTIR 主机进样口进入光腔. 仪器配有内置质量流量控制器和压力传感器,通过质量流量控制器可实现进气流量的稳定控制,通过压力传感器可将样品量控制在预设压力范围内. 待光腔充入的样气达设定压力时,即可开始进行样品分析. 考虑到环境湿度过大可能会造成干燥管失效加速,对结果造成影响,因此在线观测时空气样品宜先经过冷阱除水汽后再通过自动进样阀进样.

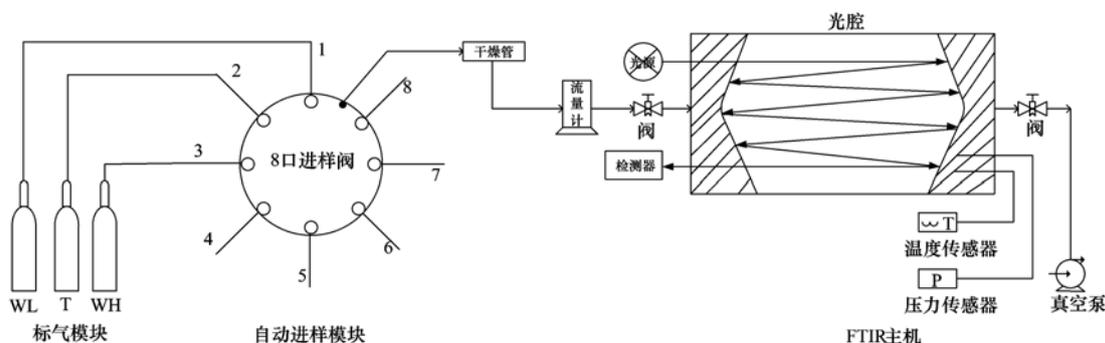


图 1 FTIR 系统结构示意图

Fig. 1 Flow diagram of the FTIR system

1.2 系统测试用气

系统测试用气及实验室一级标气均为在中国各本底站不同季节压制的自然大气^[27],用美国 Scott Marrin 公司特制 29.5 L 铝合金钢瓶盛装. 本研究所

用测试气(包括 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 N_2O)可溯源至世界气象组织中心标校实验室(WMO/CCL)的国际标准[WMO 与国际计量委(CIPM)已签署互认协议],测试气各要素摩尔分数见表 1.

表 1 系统测试用气

Table 1 Values of standard gases for the tested system

标气	$\text{CO}_2 \times 10^{-6}$	$\text{CH}_4 \times 10^{-9}$	$\text{CO} \times 10^{-9}$	$\text{N}_2\text{O} \times 10^{-9}$
WL(低浓度工作气)	351.17	1 899.5	131.6	298.14
WH(高浓度工作气)	576.72	2 032.0	288.1	382.16
T(目标气)	406.46	2 003.9	370.7	327.70
S1(标气)	456.69	2 515.6	1 592.9	331.03
S2(标气)	370.71	1 930.2	265.7	311.55
C1(测试气)	396.44	1 825.8	92.3	325.84

2 结果与分析

本研究首先考察了商用 FTIR 主机在系统精确度、准确度及线性等方面的基本性能,然后分别对增加了自动进样模块和标气模块后的集成系统进行性能测试,最后对该系统在线观测的运行方法进行了探索。

2.1 商用 FTIR 主机系统性能测试

2.1.1 主机 2 种模式的精度及准确度测试

分析结果精密度良好是确保其准确度的前提,将测试气 C1 接入 FTIR 主机进样口 Inlet1 重复进样 8 次,每次进样分析 20 min,对其精度及准确度进行测试。表 2 为两种模式下的测试结果,各要素分析结果由 FTIR 主机系统所测得的校正系数计算所得。

表 2 两种模式分析精度及准确度测试

Table 2 Precision and accuracy testing

序号	CO ₂ × 10 ⁻⁶		CH ₄ × 10 ⁻⁹		N ₂ O × 10 ⁻⁹		CO × 10 ⁻⁹	
	F ¹⁾	S ²⁾	F	S	F	S	F	S
1	396.19	395.84	1 843.9	1 841.0	324.86	324.40	53.3	53.4
2	396.20	395.86	1 844.2	1 840.0	324.89	324.44	53.2	53.5
3	396.17	395.85	1 844.1	1 839.7	324.96	324.44	53.5	53.4
4	396.15	395.85	1 843.8	1 840.0	324.82	324.39	53.5	53.6
5	396.14	395.83	1 843.8	1 839.1	324.84	324.43	53.4	53.5
6	396.12	395.81	1 843.8	1 838.9	324.80	324.47	53.4	53.5
7	396.13	395.80	1 843.7	1 838.9	324.95	324.46	53.8	53.6
8	396.12	395.78	1 843.4	1 838.6	324.91	324.48	53.6	53.4
标准偏差	0.03	0.03	0.2	0.8	0.06	0.03	0.2	0.1
平均值	396.15	395.83	1 843.8	1 839.5	324.88	324.44	53.5	53.5
标称值	396.44		1 825.8		325.84		92.3	
绝对误差	0.29	0.61	18	13.7	0.96	1.4	38.8	38.8

1) F 表示动态流量模式; 2) S 表示静态模式,下同

测试结果显示:静态模式下 CO₂、CH₄、N₂O、CO 摩尔分数标准偏差分别为 0.03 × 10⁻⁶、0.8 × 10⁻⁹、0.03 × 10⁻⁹和 0.1 × 10⁻⁹,流量模式下分别为 0.03 × 10⁻⁶、0.2 × 10⁻⁹、0.06 × 10⁻⁹和 0.2 × 10⁻⁹,表明该系统精度良好。但各要素用校正系数计算的摩尔分数与标称值之间的绝对误差分别达到 CO₂ ≥ 0.29 × 10⁻⁶、CH₄ ≥ 13.7 × 10⁻⁹、N₂O ≥ 0.96 × 10⁻⁹、CO 为 38.8 × 10⁻⁹,无法满足世界气象组织全球大气观测网(WMO/

GAW)推荐的国际实验室间对非污染区域大气 CO₂/CH₄/N₂O/CO 比对分析结果的差值应分别优于 0.1 × 10⁻⁶、2 × 10⁻⁹、0.1 × 10⁻⁹和 2 × 10⁻⁹的质量目标。

2.1.2 主机 2 种模式的线性测试

将具有浓度梯度的 5 瓶标气(WL、WH、T、S1、S2)分别接入 FTIR 主机进样阀 inlet1 进行分析,每次进样分析 20 min,两种模式下各要素的线性相关性测试结果见图 2 和表 3。

表 3 线性回归残差分析结果

Table 3 Residual analysis

标气	残差-CO ₂ × 10 ⁻⁶		残差-CH ₄ × 10 ⁻⁹		残差-N ₂ O × 10 ⁻⁹		残差-CO × 10 ⁻⁹	
	S	F	S	F	S	F	S	F
WL	0.03	-0.05	-0.8	-0.2	-0.05	-0.03	1.2	1.4
T	0.23	0.05	-0.5	0.2	0.02	-0.07	-1.3	-1.8
WH	-0.11	-0.05	0.6	-0.1	-0.02	0.02	-1.1	-0.9
S1	0.18	0.09	-0.1	-0.1	0.02	-0.02	0.2	0.3
S2	-0.33	-0.04	0.9	0.1	0.03	0.1	1.0	1.0

两种进样模式线性测试结果为:CO₂、CH₄、CO、N₂O线性相关系数均达到0.999 99以上,表明该系统对各要素均有较好的线性相关性。但从表 3 结果可知,动态流量模式(F)CO₂和CH₄的线性回归残差分析结果明显优于静态模式(S),而两种模式对N₂O和CO的残差结果较为接近。因此,在条件许

可的情况下,应优先考虑采用动态流量模式(F)进样。

2.2 补充自动进样模块后的系统测试

自动进样模块为 8 口自动进样阀(美国 VICI Valco 仪器公司),将测试气 C1 分别接进样阀 1~8 口及直接接 FTIR 主机进样口 inlet1 进行分析,每次

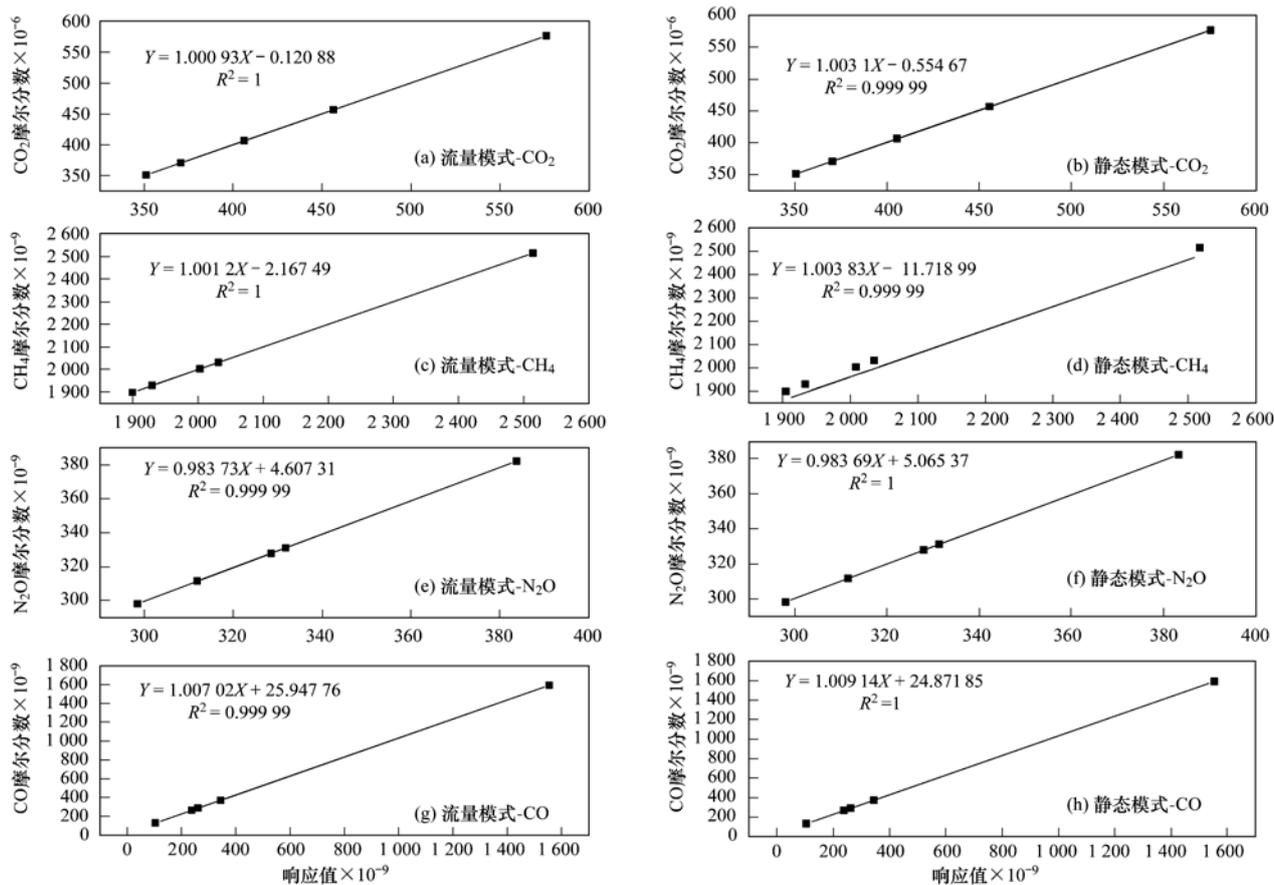


图2 两种模式系统线性测试结果

Fig. 2 Linearity of two modules

进样分析 20 min, 采用 Flow 模式, 结果见表 4.

表4 8口进样阀测试结果

Table 4 Results of 8-port valve tests

阀口	CO ₂ × 10 ⁻⁶	CH ₄ × 10 ⁻⁹	N ₂ O × 10 ⁻⁹	CO × 10 ⁻⁹
1	396.04	1842.5	324.83	53.1
2	395.98	1842.7	324.78	53.4
3	396.00	1842.9	324.71	53.3
4	395.98	1840.1	324.80	53.4
5	396.04	1840.0	324.96	53.3
6	396.05	1840.2	324.93	53.3
7	396.04	1840.1	324.88	53.3
8	396.05	1842.2	324.88	53.3
inlet1	395.95	1842.0	324.78	53.7

补充自动进样模块后, 通过编辑分析序列, 可实现标气与样品气之间的自动切换和运行, 显著提高工作效率. 由实验结果可知, 样品通过 8 口自动进样阀的 1~8 阀口进入 FTIR 主机进样口 inlet1, 与样品直接进入 inlet1 所得分析结果的差值较小 (CO₂ ≤ 0.1 × 10⁻⁶、CH₄ ≤ 2 × 10⁻⁹、N₂O ≤ 0.18 × 10⁻⁹、CO ≤ 0.6 × 10⁻⁹), 表明外接 8 口自动进样阀没有引入污染.

2.3 补充标气模块后的系统测试

由上述测试结果可知该 FTIR 主机的精度及线性相关性都较好, 但其结果准确性有待进一步提高. 本研究设计的标气模块由可溯源至国际标准的高/低浓度工作标气 (WH/WL) 及目标气 (T) 组成, 将工作标气 WH/WL 及目标气 T 接入 8 口自动进样阀进行分析, 样品每次进样分析 20 min, 运行序列为 WL-A-A-A-T-A-A-A-WH-A-A-A-T-A-A-A-(循环运行 2 次, A 为空气). 根据 WH、WL 的响应值及标称值, 运用最小二乘法计算 T 的摩尔分数, 表 5 为两种模式下目标气 T 的最终计算结果.

由表 5 中 T 的标气计算结果、校正系数计算结果与标称值的绝对误差可知, 集成后的 FTIR 系统用可溯源的高低浓度标气来计算样气结果, 有效降低了结果的绝对误差, 2 种模式下各要素实测值与标称值的绝对误差分别为 CO₂ ≤ 0.11 × 10⁻⁶、CH₄ ≤ 1.8 × 10⁻⁹、N₂O ≤ 0.15 × 10⁻⁹、CO ≤ 0.5 × 10⁻⁹, 使该仪器投入实际观测应用成为可能.

2.4 FTIR 系统在线观测运行方法测试

基于上文的相关测试表明, 集成后的 FTIR 系

表 5 目标气 T 的计算结果

Table 5 Results of the target T gas

目标气 T	CO ₂ × 10 ⁻⁶		CH ₄ × 10 ⁻⁹		N ₂ O × 10 ⁻⁹		CO × 10 ⁻⁹	
	S	F	S	F	S	F	S	F
平均值 ¹⁾	406.35	406.38	2 002.1	2 003.4	327.55	327.83	370.2	370.3
绝对误差 ¹⁾	0.11	0.08	1.8	0.5	0.15	0.13	0.5	0.4
平均值 ²⁾	406.10	406.53	2 005.3	2 004.3	327.33	327.61	330.2	328.5
绝对误差 ²⁾	0.36	0.07	1.4	0.4	0.37	0.09	40.5	42.2
标称值	406.46		2 003.9		327.70		370.7	

1)以 WH 及 WL 计算; 2)以仪器自带的校正系数计算

统保留了原系统高精度同时分析多种温室气体要素的优势之外,补充的自动进样模块和标气模块还进一步提高其自动化性能及准确度.从该系统的进样方式来看,采用流量模式进样可提高数据获取率但耗气量较大,而静态模式采样耗气量小但进样频率较低.考虑到温室气体在线观测是以空气为研究对象,对待测空气的耗气量可不予考虑,采样频率越高或者说时间分辨率越高则数据结果越具有代表性.

而对于工作气来讲,一方面耗气量越小维护成本越低,另一方面空气样品分析过程中工作气进样越频繁,分析结果越准确.综合以上考虑,本研究设置了 4 种进样模式,以目标气 T 为考察对象,每种模式均将 WH、WL、T 及空气样品 A 接入自动进样系统,样品每次进样分析 20 min,运行序列设为 WL-A-A-A-T-A-A-A-WH- A-A-A-T-A-A-A-,A 为动态流量进样模式,测试结果见表 6.

表 6 标气不同进样模式测试

Table 6 Results of T for different module tests

进样模式 ¹⁾	项目	CO ₂ × 10 ⁻⁶	CH ₄ × 10 ⁻⁹	N ₂ O × 10 ⁻⁹	CO × 10 ⁻⁹
1	平均值	406.38	2 003.4	327.83	370.3
2	平均值	406.35	2 002.1	327.77	370.2
3	平均值	406.87	2 003.9	328.13	369.6
4	平均值	405.92	2 003.0	327.55	371.2
	标称值	406.46	2 003.9	327.70	370.7

1)进样模式:1. WL/WH/T 均为流量模式进样; 2. WL/WH/T 均为静态模式进样; 3. WL/WH 为静态模式进样,T 为流量模式进样; 4. WL/WH 为流量模式进样,T 为静态模式进样

由表 6 可知,WH、WL、T 采用不同模式进样会造成 T 最终计算结果的差异,第 1 及第 2 种进样模式 T 各要素结果与其标称值更接近.而由于 A 采用的是流量模式进样,参考第 3 种模式 T 的结果,WH、WL 如果选择静态模式进样,则会使空气样品 A 的计算结果产生偏差.因此,在线观测时应选择第 1 种进样模式,即 WH/WL/T/A 均采用流量模式进样.

对中国气象科学研究院温室气体实验室室外空气进行 6 d 的 FTIR 模拟在线观测,综合考虑样品数据获取率、结果准确度及标气的耗气量,将运行序列设为 WL-A(×18)-T-A(×18)-WH-A(×18)-T-A(×18)-循环进样,采用流量模式进样,样品每次进样分析 20 min, T 每月耗气量约为 1 000 L,WH、WL 每月耗气量约 500 L. FTIR 在线模拟观测结果见图 3. T 的 CO₂/CH₄/N₂O/CO 摩尔分数标准偏差分别为 0.05 × 10⁻⁶、0.2 × 10⁻⁹、

0.07 × 10⁻⁹、0.5 × 10⁻⁹,与标称值之间的绝对误差分别为 0.09 × 10⁻⁶、0.4 × 10⁻⁹、0.14 × 10⁻⁹、0.5 × 10⁻⁹.

3 结论

(1)FTIR 主机两种模式下各要素具有良好的精度和线性相关性,但准确度较差,因此本研究设计在线观测过程中采用工作标气来计算空气样品的结果,有效提高了准确度;自动进样系统与商用 FTIR 主机结合实现了空气与标气的自动切换,可使在线观测流程化运行.

(2)基于流量模式特征建立了在线观测序列,在保证分析精度与准确度的同时,有效节约了工作标气及目标气耗气量.

致谢:感谢澳大利亚 Wollongong 大学 David Griffith 对本系统软硬件升级及组装调试提供的大量技术支持.

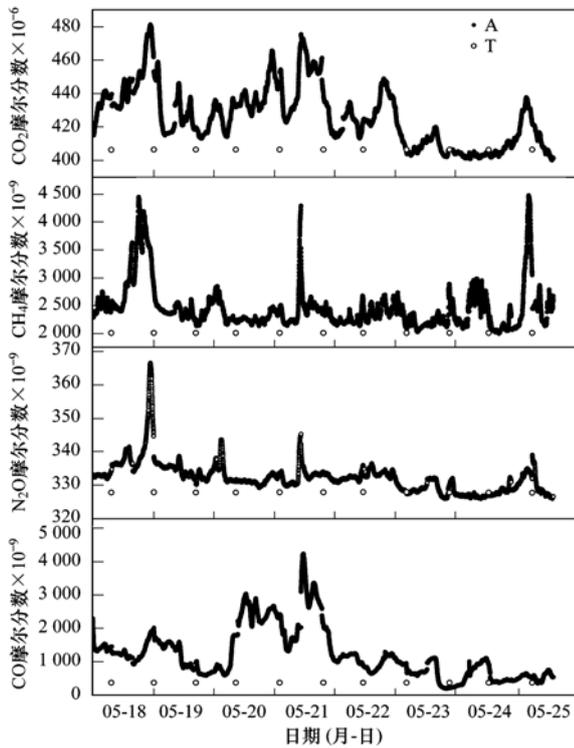


图3 2012年实验室室外大气 FTIR 在线模拟观测

Fig. 3 The *in-situ* measurement of greenhouse gas outside the laboratory in 2012

参考文献:

- [1] WMO. Greenhouse gas bulletin [EB/OL]. <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>, 2011-11-21.
- [2] PICC. Climate change, The physical science basis [R]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [3] Novelli P C, Masarie K A, Lang P M. Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, **103**(15): 19015-19033.
- [4] Daniel J S, Solomon S. On the climate forcing of carbon monoxide [J]. Journal of Geophysical Research, 1998, **103**(D11): 13249-13260.
- [5] Holloway T, Levy H II, Kasibhatla P. Global distribution of carbon monoxide [J]. Journal of Geophysical Research, 2000, **105**(D10): 12123-12147.
- [6] 周凌晞, 汤洁, 张晓春, 等. 气相色谱法观测本底大气中的甲烷和二氧化碳 [J]. 环境科学学报, 1998, **18**(4): 356-361.
- [7] 刘立新, 周凌晞, 张晓春, 等. 我国 4 个国家级本底站大气 CO₂ 浓度变化特征 [J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2009, **39**(2): 222-228.
- [8] 张晓春, 蔡永祥, 温玉璞, 等. 大气 CO₂ 标准气浓度标定及采样瓶 CO₂ 浓度分析系统 [J]. 气象科技, 2005, **33**(6): 538-542, 547.
- [9] Xing G X, Zhu Z L. Preliminary studies on N₂O emission fluxes from upland soils and paddy soils in China [J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1997, **49**(1-3): 17-22.
- [10] 方双喜, 周凌晞, 张芳, 等. 双通道气相色谱法观测本底大气中的 CH₄、CO、N₂O、SF₆ [J]. 环境科学学报, 2010, **30**(1): 52-59.
- [11] Novelli P C, Elkin J W, Steele P L. The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric carbon monoxide [J]. Journal of Geophysical Research, 1991, **96**(D7): 13109-13121.
- [12] 汪巍, 周凌晞, 方双喜, 等. 北京上甸子站气相色谱法大气 CH₄ 和 CO 在线观测方法研究 [J]. 环境科学, 2012, **33**(1): 8-12.
- [13] 李相贤, 高闽光, 徐亮, 等. 基于 OP-FTIR 法监测城市交通排放 CO、CO₂、N₂O 和 CH₄ 气体 [J]. 红外技术, 2011, **33**(8): 473-482.
- [14] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. Applied Physics B, 2008, **92**(3): 403-408.
- [15] 臧鲲鹏, 周凌晞, 方双喜, 等. 新型 CO₂ 和 CH₄ 混合标气校准流程及方法 [J]. 环境化学, 2011, **30**(2): 511-516.
- [16] 方双喜, 周凌晞, 臧鲲鹏, 等. 光腔衰荡光谱 (CRDS) 法观测我国 4 个本底站大气 CO₂ [J]. 环境科学学报, 2011, **31**(3): 624-629.
- [17] 刘鹏, 王剑琼. 利用 Picarro 观测系统分析 2009 年瓦里关全球站 CO₂ 浓度 [J]. 青海气象, 2011, **1**(2): 68-72.
- [18] Griffiths P R, De Haseth J A. Fourier transform infrared spectrometry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1986. 274.
- [19] 徐亮, 刘建国, 高闽光, 等. FTIR 监测北京地区 CO₂ 和 CH₄ 及其变化分析 [J]. 光谱学和光谱分析, 2007, **27**(5): 889-891.
- [20] Griffiths P R, Shao L, Leytem A B. Completely automated open-path FT-IR spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, **393**(1): 45-50.
- [21] 冯明春, 高闽光, 徐亮, 等. 反射式 FTIR 监测温室气体浓度及其变化规律 [J]. 激光和红外, 2011, **41**(11): 1201-1204.
- [22] 魏秀丽, 陆亦怀, 高闽光, 等. FTIR 遥测大气中 CO₂ 浓度变化及研究其影响因素 [J]. 光谱学和光谱分析, 2007, **27**(3): 452-455.
- [23] Hammer S, Griffith D W T, Konrad G, *et al.* Assessment of a multi-species *in-situ* FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2012, **5**(3): 3645-3692.
- [24] Griffith D W T, Deutscher N M, Caldow C G R, *et al.* A fourier transform infrared trace gas analyser for atmospheric applications [J]. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2012, **5**(3): 3717-3769.
- [25] Griffith D W T, Galle B. Flux measurements of NH₃, N₂O and CO₂ using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(7): 1087-1098.
- [26] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, *et al.* Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous Analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in Air [J]. Analytical Chemistry, 2000, **72**(1): 206-215.
- [27] 姚波, 黄建青, 周凌晞, 等. 大气 CO₂、CH₄、CO 高精度观测混合标气配制方法 [J]. 环境化学, 2013, **32**(2): 307-312.

CONTENTS

Aerosol Optical Properties During Different Air-Pollution Episodes over Beijing	SHI Chan-zhen, YU Xing-na, ZHOU Bin, <i>et al.</i> (4139)
Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Aerosol Ions over the Bohai Sea and the North Yellow Sea in Autumn	ZHANG Yan, ZHANG Hong-hai, YANG Gui-peng (4146)
Spatial Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol During Summer in Beibu Gulf Zone, China	YANG Yi-hong, TAO Jun, GAO Jian, <i>et al.</i> (4152)
Study on the <i>in-situ</i> Measurement of Greenhouse Gas by an Improved FTIR	XIA Ling-jun, LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (4159)
Distribution of CH ₄ in the Suburb of Changsha City, China	LIU Lu-ning, WANG Ying-hong, XU Xiao-juan, <i>et al.</i> (4165)
Chemical Composition of <i>n</i> -Alkanes in Wheat Straw and Smoke	LIU Gang, LI Jiu-hai, XU Hui, <i>et al.</i> (4171)
Degradation of the Absorbed Methyl Mercaptan by Persulfate in Alkaline Solution	YANG Shi-ying, WANG Lei-lei, FENG Lin-yu, <i>et al.</i> (4178)
Emissions of Greenhouse Gas and Ammonia from the Full Process of Sewage Sludge Composting and Land Application of Compost	ZHONG Jia, WEI Yuan-song, ZHAO Zhen-feng, <i>et al.</i> (4186)
Distribution and Physicochemical Properties of Aquatic Colloids in the Yangtze Estuarine and Coastal Ecosystem	GU Li-jun, YANG Yi, LIU Min, <i>et al.</i> (4195)
Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Estuaries Surface Sediments from the Haihe River Basin LÜ Shu-cong, ZHANG Hong, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4204)
Distribution of Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate in Water and the Sediment in Fenhe River, Shanxi Province	Higashiguchi Tomohiro, SHI Jiang-hong, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (4211)
Analysis on Nitrogen and Phosphorus Loading of Non-point Sources in Shiqiao River Watershed Based on L-THIA Model	LI Kai, ZENG Fan-tang, FANG Huai-yang, <i>et al.</i> (4218)
Pollutant Source Apportionment of Combined Sewer Overflows Using Chemical Mass Balance Method	DAI Mei-hong, LI Tian, ZHANG Wei (4226)
Simulated Study of Algal Fatty Acid Degradation in Hypoxia Seawater-Sediment Interface Along China Coastal Area	SUI Wei-wei, DING Hai-bing, YANG Gui-peng, <i>et al.</i> (4231)
Influence of Two Different Species of Aquatic Plant Communities on the Concentration of Various Nitrogen Forms in Sediment of Lake Taihu MA Jiu-yuan, WANG Guo-xiang, LI Zhen-guo, <i>et al.</i> (4240)
Study on Removal Rule of Endosulfan in Surface Flow Constructed Wetland	QIN Jing, GAO Fu-wei, XIE Hui-jun (4251)
Accumulation and Transformation of Different Arsenic Species in Nonaxenic <i>Dunaliella salina</i>	WANG Ya, ZHANG Chun-hua, WANG Shu, <i>et al.</i> (4257)
Evaluation of <i>in situ</i> Capping with Lanthanum-Modified Zeolite to Control Phosphate and Ammonium Release from Sediments in Heavily Polluted River LI Jia, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui (4266)
Effects of Invertebrate Bioturbation on Vertical Hydraulic Conductivity of Streambed for a River	REN Chao-liang, SONG Jin-xi, YANG Xiao-gang, <i>et al.</i> (4275)
Formation of Disinfection By-products by <i>Microcystis aeruginosa</i> Intracellular Organic Matter; Comparison Between Chlorination and Bromination TIAN Chuan, GUO Ting-ting, LIU Rui-ping, <i>et al.</i> (4282)
Effect of Natural Organic Matter on Coagulation Efficiency and Characterization of the Floes Formed	XU Lei, YU Wen-zheng, LIANG Liang, <i>et al.</i> (4290)
DOM Membrane Fouling and Effects on Rejection Behaviors of NF Membranes	FENG Gui-zhen, DONG Bing-zhi (4295)
Removal of Hg in Wastewater by Zero-Valent Iron	ZHOU Xin, ZHANG Jin-zhong, QIU Xin-kai, <i>et al.</i> (4304)
Catalytic Dechlorination of 2,4-D in Aqueous Solution by Fe ₃ O ₄ -Stabilized Nanoscale Pd/Fe	ZHOU Hong-yi, LIANG Si, ZENG Si-si, <i>et al.</i> (4311)
Comparative Study on Adsorption Behaviors of Natural Organic Matter by Powered Activated Carbons with Different Particle Sizes	LI Zheng-jian, SHI Bao-you, WANG Dong-sheng (4319)
Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Chloride (CPC)-Modified Activated Carbon as the Adsorbent	ZHENG Wen-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, <i>et al.</i> (4325)
Adsorption Properties of Modified Graphene for Methylene Blue Removal from Wastewater	WU Yan, LUO Han-jin, WANG Hou, <i>et al.</i> (4333)
Application of Classical Isothermal Adsorption Models in Heavy Metal Ions/Diatomite System and Related Problems	ZHU Jian, WU Qing-ding, WANG Ping, <i>et al.</i> (4341)
Effects of Nitrate on Anoxic/Anaerobic Oxidation of Methane in the Aged Refuse	LIU Yan-yan, LONG Yan, YIN Hua, <i>et al.</i> (4349)
Study on the Biotransformation of Sulfate and Ammonia in Anaerobic Conditions	ZHANG Li, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4356)
Characteristics of Sulfate Reduction-Ammonia Oxidation Reaction	YUAN Yi, HUANG Yong, LI Xiang, <i>et al.</i> (4362)
Analysis of Hydrogen-production Performance in a UASB System at Low pH	ZHAO Jian-hui, ZHANG Bai-hui, LI Ning, <i>et al.</i> (4370)
Preparation of Red Mud Loaded Co Catalysts; Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) and Activity Evaluation	LI Hua-nan, XU Bing-bing, QI Fei, <i>et al.</i> (4376)
Toxic Effects of High Concentrations of Ammonia on <i>Euglena gracilis</i>	LIU Yan, SHI Xiao-rong, CUI Yi-bin, <i>et al.</i> (4386)
Influence of Image Process on Fractal Morphology Characterization of NAPLs Vertical Fingering Flow	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4392)
Changing Characteristics of Organic Matter and pH of Cultivated Soils in Zhejiang Province over the Last 50 Years	ZHANG Ming-kui, CHANG Yue-chang (4399)
Study on Selenium Contents of Typical Selenium-rich Soil in the Middle Area of Zhejiang and Its Influencing Factors	HUANG Chun-lei, SONG Ming-yi, WEI Ying-chun (4405)
Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary	SUN Wen-guang, GAN Zhuo-ting, SUN Zhi-gao, <i>et al.</i> (4411)
Level, Composition and Sources of Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Soils from Chongming Island	SUN Yang-zhao, WANG Xue-tong, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (4420)
Distribution Characteristics of Organochlorine Pesticides in Soil from Daiyun Mountain Range in Fujian, China	QU Cheng-kai, QI Shi-hua, ZHANG Li, <i>et al.</i> (4427)
Levels of PCDD/Fs and Dioxin-Like PCBs in Soils Near E-Waste Dismantling Sites	SHAO Ke, YIN Wen-hua, ZHU Guo-hua, <i>et al.</i> (4434)
Chemical Form Changes of Exogenous Water Solution Fluoride and Bioavailability in Tea Garden Soil	CAI Hui-mei, PENG Chuan-yi, CHEN Jing, <i>et al.</i> (4440)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Vegetation Restoration of Different Types of Coal Mine Spoil Banks	ZHAO Ren-xin, GUO Wei, FU Rui-ying, <i>et al.</i> (4447)
Effects of the Arbuscular Mycorrhizal Fungi on Environmental Phytoremediation in Coal Mine Areas	LI Shao-peng, BI Yin-li, KONG Wei-ping, <i>et al.</i> (4455)
Preliminary Analysis of Manganese Uptake Mechanism in the Hyperaccumulator <i>Phytolacca americana</i> L.	XU Xiang-hua, LI Ren-ying, LIU Cui-ying, <i>et al.</i> (4460)
Research on the Bioaccessibility of HgS by <i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	CHEN Yan, WANG Hui, SI You-bin (4466)
Study on IEUBK Model Localization Based on Behavior Parameters of Children from Southwestern China	JIANG Bao, CUI Xiao-yong (4473)
Sorption and Desorption Characteristics of Different Structures of Organic Phosphorus onto Aluminum (Oxyhydr)Oxides	LIU Fei, ZHANG Yan-yi, YAN Yu-peng, <i>et al.</i> (4482)
Study on the Occurrence of Ferrum in Coal by Ultrasound-assisted Sequential Chemical Extraction	XIONG Jin-yu, LI Han-xu, DONG Zhong-bing, <i>et al.</i> (4490)
A Review of Uptake, Translocation and Phytotoxicity of Engineered Nanoparticles in Plants	YANG Xin-ping, ZHAO Fang-Jie (4495)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年11月15日 34卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 11 Nov. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行