

中国西部本底大气中 CO 的连续测量

周凌晞^{1,2}, 汤洁², M. Ernst³, D. Worthy³ (1. 北京大学环境科学中心, 北京 100871; 2. 中国气象科学研究院, 北京 100081; 3. Atmospheric Environment Service, Toronto, Canada)

摘要: 在中国西北部的瓦里关全球基准站(36°17' N, 100°54' E, 3810 m asl) 建立了气相色谱-汞置换法大气 CO 连续测量系统. 组装调试和运行标定表明, 色谱方法的基线稳定, 分离度高, 检测方法可靠, 系统具有高自动化的操作性能和严格的质量控制, 其设计完全符合世界气象组织(WMO)全球大气本底测量的要求. 根据采样现场大气 CO 浓度的变化, 采用经国际比对的 CO 标准气系列, 用峰高外标法设定可调整的标准工作曲线计算环境 CO 浓度, 系统对 CO 的检测限低至 1×10^{-9} (V/V), 检测精度小于 0.1%, 准确度在 $\pm 0.05\%$ 以内, 可提供我国本底地区近地层大气 CO 连续而精确的现场测量结果.

关键词: CO; 本底浓度; 气相色谱; 汞置换法

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-05-0001

Continuous Measurement of Baseline Atmospheric Carbon Monoxide in Western China

Zhou Lingxi^{1,2}, Tang Jie¹, M. Ernst³, D. Worthy³ (1. Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China; 3. Atmospheric Environment Service, Toronto, Ontario M8H 5T4, Canada)

Abstract: In-situ custom-designed gas chromatography(GC)-HgO system was established for the continuous measurement of atmospheric CO at Waliguan Baseline Station(36°17' N, 100°54' E, 3816 m asl) in western China. The system's assembling, testing, running and calibration indicated that the chromatographic method has stable baseline and high separation efficiency, as well as reliable detection method. This system adopted high automatic operating techniques and followed strict quality control. It is up to the standard of WMO's baseline watch on global atmosphere. According to the flask sampling results of in-situ CO variation at Waliguan, CO standards in clean dry air under international comparison were used to determine the adjustable working standard curves, so as to calculate the ambient CO mixing ratios based on peak height. This system's detection limit for CO is around 1×10^{-9} (V/V), the precision is below 0.1% and accuracy in $\pm 0.05\%$, it can provide continuous and accurate surface CO mixing ratios in baseline areas of China.

Key words: carbon monoxide; baseline concentration; gas chromatography; mercury detection

CO 是主要的也是排放量最大的大气污染物之一, 由于其高度的化学活性, 它在大气化学的研究中占有越来越重要的地位^[1-3]. 清洁对流层大气中, CO 是 OH 自由基主要的汇, 尽管 CO 本身并不是温室效应的主要贡献者, 但它对 OH 自由基的影响间接控制着其它温室气体的反应, 从而影响许多微量气体成分的浓度分布及变化^[4,5]. 受 OH 自由基浓度的控制, 大气 CO 的寿命从几星期到几个月不等, 由于其寿命较短而不可能在大气中积累, 因此全球范围内 CO

环境本底浓度的时空分布很不均匀, 随纬度、高度和季节有明显的变化^[1-5]. 为提供大气 CO 准确的时空分布及长期变化趋势, WMO 和各国政府在全球范围布设了各级监测站, 并定期交流测量技术和实施标准气比对^[6,7].

我国目前尚缺乏本底地区近地层 CO 连续

基金项目: 联合国全球环境基金项目(GLQ91/G32); 国家科技部基础性工作资助项目(G39-A07).

作者简介: 周凌晞(1965~), 女, 北京大学环境科学中心在职博士生, 中国气象科学研究院副研究员, 主要从事大气微量气体本底变化的研究.

收稿日期: 2000-07-06

带有热氧化汞反应床的检测器,置换反应 $\text{CO} + \text{HgO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Hg}(\text{g})$,用 254nm 双光池精密紫外光度计检测置换出的汞蒸气,再换算为 CO 的响应; H_2 保留时间约为 1 min,CO 约为 2 min, CH_4 在设定温度下不与氧化汞反应,因而对 CO 的检测均无干扰;尾气经过滤器滤除汞蒸气后放空.每周的标定运行以 45 min 为大周期,进样顺序 WH、A、A、T、WL、A、SI、S2、S3、S4、S5、S6,共运行 30 个大周期,Quick-Basic 程序自动选择后 20 个周期的结果进行计算.

2 结果分析与讨论

2.1 系统特性测试

本法采用外标法定量,标准曲线的选择至关重要.多次试验表明,该系统用峰高计算 CO 浓度准确性较好.测定系统对 CO 的线性,使用了加拿大大气环境局(AES) 6 个不同已知浓度的标准气[CO 浓度(V/V) 49.6×10^{-9} 、 110.8×10^{-9} 、 166.2×10^{-9} 、 214.5×10^{-9} 、 262.5×10^{-9} 、 307.8×10^{-9}]循环交替,连续进样 35 个周期,用 CO 真实浓度和各自的峰高响应作图,并分别用线性(细实线)及二次多项式(粗实线)拟合获得相关系数(线性拟合 $R^2 = 0.9923$ 、二次多项式拟合 $R^2 = 0.9998$)的结果等见图2.由图2

可知,CO 浓度(V/V) $50 \times 10^{-9} \sim 300 \times 10^{-9}$ 较大范围内,用二次多项式拟合标准曲线的系数计算环境 CO 浓度较好.

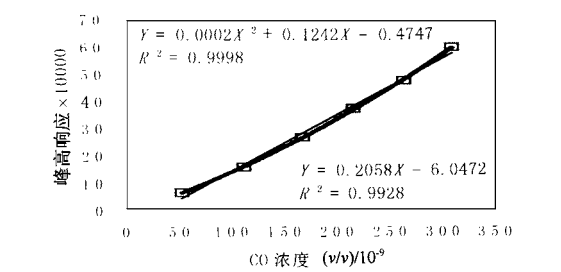


图2 CO线性测试结果

Fig.2 Results of CO linearity test

用瓦里关基准站 6 个不同已知浓度的 CO 标准气[CO 浓度(V/V) 49.4×10^{-9} 、 95.2×10^{-9} 、 150.2×10^{-9} 、 202.0×10^{-9} 、 254.9×10^{-9} 、 297.4×10^{-9}]循环交替,连续进样 45 个周期,以各次进样的峰高响应用二次拟合标准曲线分别计算各次进样的 CO 浓度,并计算各 CO 标准气浓度的平均值,结果的标准偏差,精度和准确度见表1.由表1和线性测试的结果可知,该系统对 CO 的检测精度小于 0.1%,准确度在 $\pm 0.05\%$ 以内,并计算多次进样二次多项式拟合曲线平均的 R^2 值为 0.9999.

表1 系统对 CO测定结果(用峰高计算)

Table 1 Results of CO testing (calculate using peak height)

参数	S1	S2	S3	S4	S5	S6
平均值(V/V) $\times 10^{-9}$	49.39	95.19	150.26	202.02	254.79	297.46
标准偏差(V/V) $\times 10^{-9}$	0.049	0.084	0.090	0.071	0.096	0.053
精密度/ %	0.10	0.09	0.06	0.04	0.04	0.02
准确度/ %	- 0.03	- 0.01	0.04	0.01	- 0.04	0.02

为了减少 CO 标准气和工作气等的用量并保证系统的精度,经多次试验比较最终选用了 3 ml 样品管.将气相色谱仪调试到最佳测试条件,高阻调至最大,衰减调至最小,测得其基线噪声约为 0.05 mV(10 mV 记录仪).以基线噪声的 2 倍所对应的 CO 浓度作为本方法的最低检

测限^[14],以 AES 最低浓度标准气[CO 49.6×10^{-9} (V/V)]多次进样分析,测得峰高的平均响应约为 5 mV,由线性测试的结果可知,低浓度 CO 的标准曲线可认为是线性的,由此计算得该系统对 CO 的最低检测限约(V/V)为 1×10^{-9} .

2.2 操作参数的选定

在各种条件下对比实验的基础上,确定了系统的操作控制参数,以确定循环操作的小周期,如外部事件时间表、积分参数时间表、色谱参数、信号的积分参数和定量计算参数等(如进样、平衡、冲洗、反冲时间分别为 0.6 min、0.2 min、0.5 min 和 2.8 min,峰宽设定 0.06 min 等)。从图 3 色谱图上 CO 的峰型(大多为 SBB)可知,方法的基线稳定、各组分的分离度高,检测方法可靠。选定的主要优化参数有:不锈钢色谱预柱用 60~80 目 Unibeads 1S 填充,柱温 90℃,不锈钢色谱分析柱用 5A M.S. 填充,柱温 90℃;氧化汞还原检测器温度 265℃;不锈钢定量管体积 3 ml;316 不锈钢 HgO 反应床温度 350℃;高纯氮载气(>99.999%)流速 33 ml/min;各样品气流速 225 ml/min。

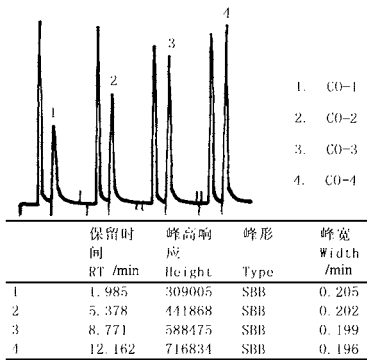


图 3 CO 色谱图

Fig.3 Chromatograms of CO

2.3 标准气标定及大气 CO 浓度计算

根据1991~1997年中国气象科学研究院

与美国国家海洋大气管理局气候监测与诊断实验室(NOAA/ CMDL) 在瓦里关采样瓶法定期采样的合作研究结果^[4,5,13],瓦里关大气 CO 浓度变化范围(V/V) 在 $50 \times 10^{-9} \sim 300 \times 10^{-9}$ 之间。将此作为 CO 工作标准气混合比浓度的目标范围,可确保环境 CO 浓度在标准工作曲线的范围之内。使用的 6 瓶 CO 标准气(高纯空气为平衡气)购自美国 Scott-Marrin 公司,在加拿大用 AES 的 6 瓶 CO 标准气对瓶中 CO 浓度进行标定,分别在 1997-01 和 1997-03 完成的 2 次标定,各瓶中 CO 浓度计算值(V/V) 相差均小于 0.5×10^{-9} 。减压阀材质影响试验还表明,用黄铜接口对铝合金气瓶内 CO 浓度的影响最小。

工作气 WH、WL、T 的 CO 标准浓度,及二次拟合标准曲线的系数由每周施行的周标定计算并更新。日常运行中,用每周更新的标准曲线系数和样品气进样的响应计算样品气中 CO 的浓度,每隔 6h 连续运行 3 次 T,可对系统的稳定性进行监控。瓦里关站的 CO 工作气将根据钢瓶压力值降低程度予以更换,并定期与 AES 或 NOAA 比对(NOAA 保留有 WMO 的一级 CO 标准气并不定期组织国际间的比对活动)^[7,15,16]。原始数据先经时间序列检查,再根据每日的值班记录和其它影响因素进行筛选,并由现场观测人员和北京的分析研究人员先后进行统计分析和质量评估,最后只用有效数据形成完成质量分析的小时平均、日平均和月平均数据文件。表 2 是瓦里关站所有 CO 工作气的标准浓度值。

表 2 瓦里关基准站 CO 系统工作气的标准浓度值 $\times 10^{-9}$ (V/V)

Table 2 Mixing ratios of CO working standards[$\times 10^{-9}$ (V/V)] at Waliguan Station

瓶号	S1	S2	S3	S4	S5	S6	WH	WL	T
CO	49.4	95.2	150.2	202.0	254.9	297.4	299.1	99.4	203.8

2.4 瓦里关山大气 CO 观测结果

图 4 是 1991~1997 年 CO 月平均浓度的连续变化(采样瓶法实验室分析结果^[4,5]),空心点是各年的月平均浓度,细实线是 3 点滑动平均代表季节变化,粗实线是多项式拟合代表长期

变化趋势;可以看出,CO 浓度(V/V) 在 $50 \times 10^{-9} \sim 300 \times 10^{-9}$ 范围波动,有明显的季节变化,春季最高,夏秋季最低,平均振幅(V/V) $50 \times 10^{-9} \sim 60 \times 10^{-9}$,但没有明显的年际变化。图 5 是 1997-11~1998-05,CO 小时平均浓度的连

续变化(还原气体分析系统现场测量结果,数据未经风向及风速修正,图 4 中不连续部分由停电、系统维护等原因引起),表明采样现场 CO 浓度受过境气团短时影响,由多项式拟合趋势线(粗实线)可以看出,此段时期 CO 浓度(V/V)在 $100 \times 10^{-9} \sim 200 \times 10^{-9}$ 范围内波动;空心点是气瓶法采样分析所对应的 CO 浓度,可以看出,2 种方法的结果吻合较好,所获结果有区域代表性和国际可比性,可提供我国本底地区大气 CO 连续而精确的现场测量结果。

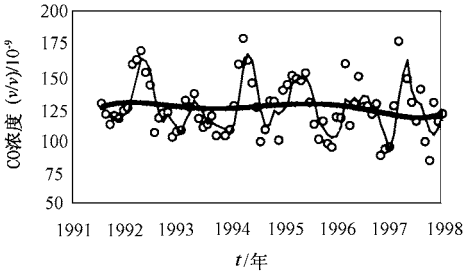


图 4 1991 ~ 1997 年瓦里关山 CO 月平均浓度的连续变化

Fig. 4 1991 ~ 1997 CO monthly means at Waliguan

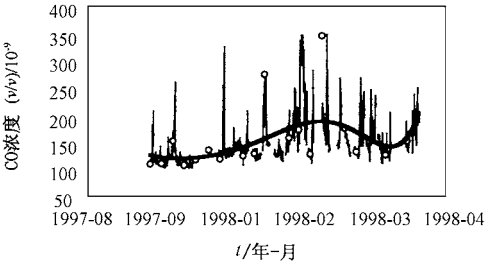


图 5 1997-11 ~ 1998-05 瓦里关山 CO 小时平均浓度的连续变化

Fig. 5 1997-11 ~ 1998-05 CO hourly means at Waliguan

致谢 中国气象科学研究院的王木林同志参加了前期技术工作,美国 NOAA/CMDL 提供了经过质量分析的气瓶采样数据,青海瓦里关全球基准站的观测人员在系统优化调试、日常操作维护和数据处理过程中给予了大力支持,对此谨表谢意。

参考文献:

- 1 Novelli P C et al. Recent changes in atmospheric CO. Science, 1994, **263**:1587 ~ 1590.
- 2 唐孝炎等.大气环境化学.北京:高等教育出版社,1990. 43 ~ 45.
- 3 王明星.大气化学(第二版).北京:气象出版社,1999. 51 ~ 54, 124 ~ 127.
- 4 Novelli P C, Masarie K A, Lang P M. Distributions and recent changes of CO in the lower troposphere. J. Geophys. Res., 1998, **103**(D15):19015 ~ 19033.
- 5 Novelli P C, Steele L, Tans P P. Mixing ratios of CO in the troposphere. J. Geophys. Res., 1992, **97** (D18): 20731 ~ 20750.
- 6 Secretariat of WMO. International operations handbook for measurement of background atmospheric pollution. Geneva: WMO, 1978. **491**:1 ~ 8, 80 ~ 81.
- 7 Novelli P C et al. Revaluation of the NOAA/CMDL CO reference scale and comparison with reference gases used at NASA Langley and the Fraunhofer Institute. J. Geophys. Res., 1994, **99**: 12833 ~ 12839.
- 8 Ramanathan V et al. Trace gas trends and their potential role in climate change. J. Geophys. Res., 1985, **90**: 5547 ~ 5566.
- 9 Seiler W, Gihel H, Roggendorf P. Detection of CO and H₂ by conversion of mercury oxide to mercury vapor. Atmos. Tech., 1980, **12**: 40 ~ 45.
- 10 Hoell J M, Gregory G L, McDougal D S. An inter-comparison of CO measurement techniques. J. Geophys. Res., 1985, **90**: 12880 ~ 12889.
- 11 Parrish D D, Hollaway J S, Fehsenfeld F C. Routine, continuous measurement of CO with parts per billion precision. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**:1615 ~ 1618.
- 12 周凌晔,汤洁等.气相色谱法观测本底大气中的甲烷和二氧化碳.环境科学学报,1998, **18**(4):356 ~ 361.
- 13 周凌晔,汤洁,温玉璞等.瓦里关山大气甲烷本底浓度变化特征的分析.应用气象学报,1998, **9**(4):385 ~ 391.
- 14 崔九思,王钦源,王汉平.大气污染监测方法.北京:化工出版社,1997. 1239 ~ 1241.
- 15 Novelli P C, Elkins J, Steele P. The development and evaluation of a gravimetric reference scale for measurements of atmospheric CO. J. Geophys. Res., 1991, **96**(D7):13109 ~ 13121.
- 16 Novelli P C, Connors V S, Reichle H G. An internally consistent set of globally distributed atmospheric CO mixing ratios developed using results from an inter-comparison of measurement. J. Geophys. Res., 1998, **103**(D15):19285 ~ 19293.