

水汽对光腔衰荡光谱系统(CRDS)法测定CH₄的影响*

臧昆鹏^{1,2} 方双喜¹ 周凌晞^{1**} 姚波¹ 张芳¹ 刘立新¹

(1. 中国气象科学研究院, 北京, 100081; 2. 国家海洋环境监测中心, 大连, 116023)

摘要 分析了CRDS法测定CH₄浓度与水汽含量间的关系,并建立了水汽含量在0.50%—2.45%(体积比,以V/V表示,下同)范围内的有效校正方法.采用CRDS法对水汽含量为0.93%的CH₄标气进行多次测量,测量值经校正后与理论值的偏差均小于 2.0×10^{-9} (体积比,以V/V表示,下同),最大偏差 1.8×10^{-9} ,优于大气本底CH₄观测质控标准.校正瓦里关站CRDS系统试运行期间的CH₄实测数据(水汽含量为0.50%—2.45%),与该站气相色谱-氢火焰离子化检测器系统(GC-FID系统,下同)同期测量结果相比,38.48%的数据偏差小于 2.0×10^{-9} ,说明在系统未配备超低温冷阱除水单元之前,本文研究的校正方法适用于观测数据的校正.

关键词 光腔衰荡光谱, 甲烷, 水汽校正.

CH₄是大气中浓度仅次于CO₂的温室气体^[1,2,3].多年来,国内外科研机构已对其开展了广泛而深入的研究^[4-16].最新观测研究表明,截至2010年,全球大气中CH₄本底浓度已达 1803.0×10^{-9} ,较工业革命前约 700.0×10^{-9} 增长了158%^[3].我国自20世纪90年代开始,陆续在青海瓦里关全球本底站、北京上甸子、浙江临安、黑龙江龙凤山等区域本底站开展包括CH₄在内的温室气体观测研究^[11-20].过去,这些本底站均采用GC-FID系统测定CH₄,取得了多年的高质量观测数据,但该系统观测频率相对较低^[15,18].近年来,国际上开展了广泛的光腔衰荡光谱系统(Cavity Ring-Down Spectroscopy,简称CRDS)法研究,并已陆续建立高时间分辨率的观测系统,用于多种大气成分及同位素观测研究^[17,20-25].我国在2008年底,基于商品化CRDS主机,设计组装了与之匹配的大气进样和预处理集成单元并研发了专用的数据分析处理方法,在上述本底站建立了CRDS法CH₄在线观测系统,并于2009年初投入试运行^[18-19],与传统GC-FID系统进行比对观测并获取高频度且可靠的CH₄在线观测数据.

然而,实际应用发现,由于水汽的稀释和压力扩张效应(dilution and pressure broadening effect)导致CRDS分析仪测定CH₄的结果出现偏差^[16].图1即为采用CRDS和GC-FID系统同步观测瓦里关大气中CH₄浓度的结果.其中,GC系统配备了超低温冷阱(-75℃)除水,CRDS测定CH₄的光波长避开了水汽的吸收光波长^[17],仅配备了露点最低为5℃的除水单元.随着由春入夏,空气中水汽含量增加,CRDS系统CH₄测量值与同期GC-FID系统测量值的偏差越来越明显,不能满足大气CH₄本底观测的质控要求^[26,27].

为揭示水汽对CRDS系统观测CH₄的影响并及时改进,获取准确可靠的观测数据,本文在水汽含量0.50%—2.45%范围内研究了CH₄响应与水汽含量的定量关系,并对瓦里关站实测大气CH₄数据进行校正.

1 实验部分

实验设计如图2.采用两瓶不同浓度的CH₄标气进行水汽影响实验,标气1浓度为 1996.4×10^{-9} ,标气2浓度为 1824.0×10^{-9} .标气均以干洁空气为底气,灌装于29.5 L内壁经硅烷化等特殊处理的铝

2012年1月16日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41175116);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2010CB950601);科技部国际合作项目(2011DFA21090)资助.

** 通讯联系人, E-mail: zhoulx@cams.cma.gov.cn

合金气瓶内,可溯源至世界气象组织全球大气观测网(WMO-GAW)一级标气^[15].

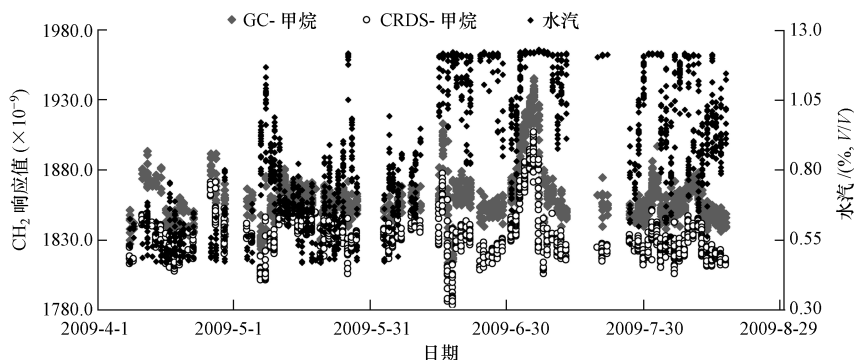


图1 CRDS 和 GC-FID 系统同步观测瓦里关本底站大气中 CH₄ 的浓度

Fig. 1 The CH₄ measurements by the CRDS and GC-FID systems at Waliguan Background Station

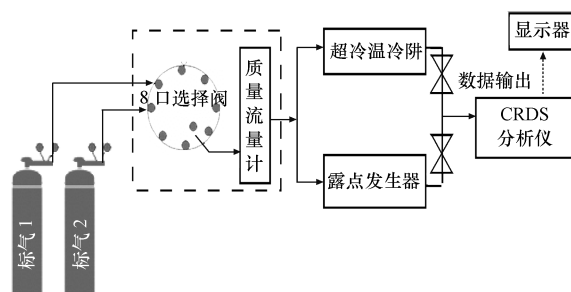


图2 水汽校正实验流程示意图

Fig. 2 Schematic of the setup for experiments of water vapor correction

标气由 8 口选择阀切换交替进样,经质量流量计稳定气流后,分为并联的“干、湿”两支路。“干路”经过超低温冷阱(-75 °C)去除水分,“湿路”经过 Li-610 型露点发生器,通过调节其温度向气流中加入对应露点的饱和水汽含量。在冷阱和露点发生器后分别配置针芯阀,用于调控干、湿支路,每 15 min 切换进样 1 次。最后,样品气进入 CRDS 分析仪,基于光腔真空状态和充满样品气状态时,激光光强衰减到 0 的时间不同,建立衰荡时间差与样品气中 CH₄浓度的线性相关关系^[17,18],实现“干路”和“湿路”样品气中 CH₄浓度的定量测定。

2 结果与讨论

2.1 水汽含量稳定性测试

打开标气 1 气阀,设置气流量为 300 mL·min⁻¹,从“湿路”通过,并设置露点发生器的露点分别为 0 °C、5 °C、10 °C、20 °C。CRDS 分析仪测定配制气流中水汽含量的结果如图 3 所示,可得每一露点下稳定的水汽含量,分别为 0.47% ± 0.01%、0.67% ± 0.01%、0.93% ± 0.01% 和 1.71% ± 0.01%。可较好地模拟 0—20 °C 时的实际环境大气,为定量研究水汽含量对 CH₄测定的影响提供了可靠保障。

2.2 水汽对 CH₄测定的影响

调控“干路”和“湿路”按 15 min 为测量周期交替进样,分别取每周期第 10—15 min 输出稳定的约 150 组数据做统计分析(图 4)。当“湿路”进气时,标气 1 和标气 2 的 CH₄测量值明显降低。随着水汽含量的升高,标气的 CH₄测量值显著降低。当“干路”进气时,标气 1 和标气 2 均经过超低温冷阱(-75 °C)除水,使水汽含量几乎为 0,保证所测样品气为干洁气体。此时,CH₄测量值重复性很好,与理论值的偏差小于 1.3 × 10⁻⁹。由此可见,样品气中的水汽可直接导致 CRDS 系统测量 CH₄结果的偏差,且偏差值随水汽含量的递增而增大。

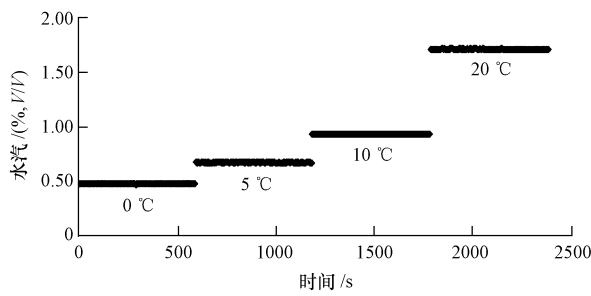


图3 露点为 0 °C、5 °C、10 °C、20 °C 时的水汽含量

Fig. 3 Water vapor corresponding dew point at 0 °C, 5 °C, 10 °C, 20 °C

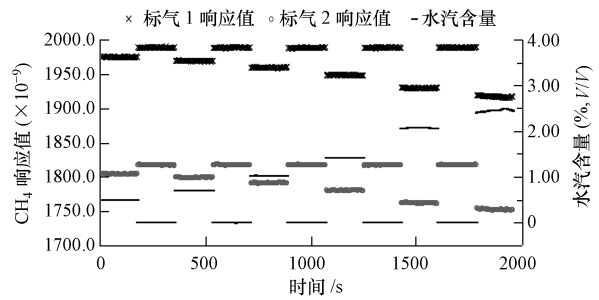


图4 水汽含量对 CRDS 系统测定 CH₄ 浓度的影响

Fig. 4 The influence of water vapor on the CH₄ measured by CRDS system

如表 1,水汽含量由 0.50% 上升至 2.45% 时,CRDS 系统的 CH₄ 测量结果偏差可达 19.2×10^{-9} — 78.6×10^{-9} 。实验还发现,水汽含量增高导致标气 1 和标气 2 测量结果的偏差值的差异逐渐扩大,呈现高浓度 CH₄ 标气受水汽影响更明显的现象,其中原因尚待进一步研究揭示。

表 1 水汽对 CH₄ 测量值的影响

Table 1 The concentration of CH₄ impacted by water vapor

水汽含量/(%, V/V)	标气 1 测量值($\times 10^{-9}$)	标气 1 偏差值($\times 10^{-9}$)	标气 2 测量值($\times 10^{-9}$)	标气 2 偏差值($\times 10^{-9}$)
0.50 ± 0.01	1975.4	21.0 ± 0.9	1804.8	19.2 ± 1.1
0.71 ± 0.01	1969.8	26.6 ± 0.9	1799.7	24.3 ± 1.1
1.03 ± 0.01	1960.2	36.2 ± 0.8	1791.9	32.1 ± 0.9
1.42 ± 0.01	1949.0	47.4 ± 0.9	1780.9	43.1 ± 0.7
2.07 ± 0.02	1930.2	66.2 ± 0.7	1762.5	61.5 ± 1.1
2.45 ± 0.03	1917.8	78.6 ± 1.4	1753.1	70.9 ± 1.6

2.3 校正方法的建立

为揭示 CH₄ 的响应偏差与水汽含量间的定量关系,建立最优化校正方法,拟将 CH₄ 标气的理论浓度与不同浓度水汽含量时测定结果的比值 CH₄(dry)/CH₄(wet) 记为 y ,水汽含量记为 x ,分别做线性和二次拟合(图 5),建立校正方程如下:

$$y = 0.01552x + 1.00254$$

$$y = 0.00066x^2 + 0.01357x + 1.00363$$

此外,本实验的水汽含量值对应 0—25 °C 时的饱和水汽含量,对实际大气环境全年温度和水汽含量具有较好的代表性,因此,本校正方程具有良好的普适性。

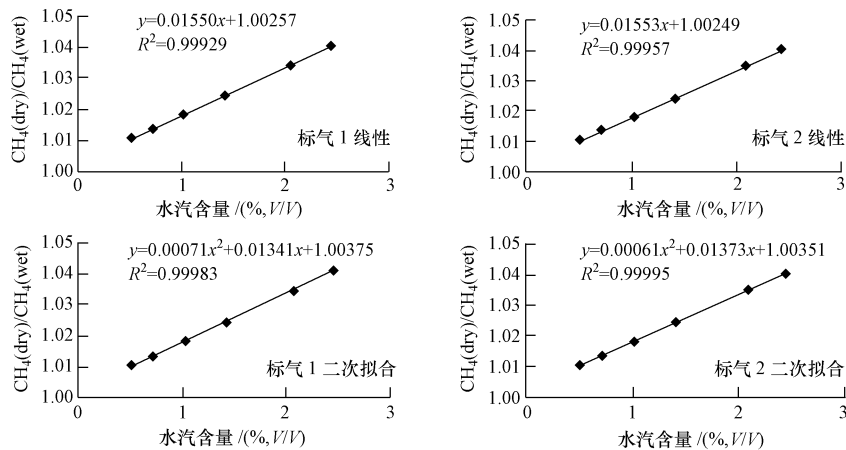


图 5 水汽含量与 CH₄(dry)/CH₄(wet) 的线性及二次拟合关系

Fig. 5 Linear and quadratic correction of water vapor and CH₄(dry)/CH₄(wet)

2.4 方法验证

将 CH₄浓度为 2002.6×10^{-9} 的标气 3 接入测试系统,通过露点发生器生成水汽含量为 0.93% 的配制气流,其它实验条件同 2.1 和 2.2 部分,获取 666 条稳定的 CH₄测量值.如图 6a,分别以线性校正方程和二次多项式校正方程加以校正.校正结果与理论浓度的最大偏差分别为 1.8×10^{-9} 和 1.7×10^{-9} ,均小于 2.0×10^{-9} 的质控要求^[26,27].鉴于两种方法的校正结果差别甚微,且均满足大气 CH₄本底观测质控要求,而线性校正方程计算更为方便,因此确定采用线性校正方程.

如图 6b,筛选 1212 组水汽含量在 0.50%—2.45% 内的瓦里关站 CRDS 系统实测数据做线性校正,并与该站 GC-FID 系统对应时间内 CH₄的测量结果进行比对,结果显示,偏差值小于 2.0×10^{-9} 的数据占总数据量的 38.48%,小于 5.0×10^{-9} 的数据量占 73.33%.说明校正方程具有良好的实用性,可在高精度水平上保证观测系统间可比性,同时获取高精度高频度的 CRDS 系统观测数据.

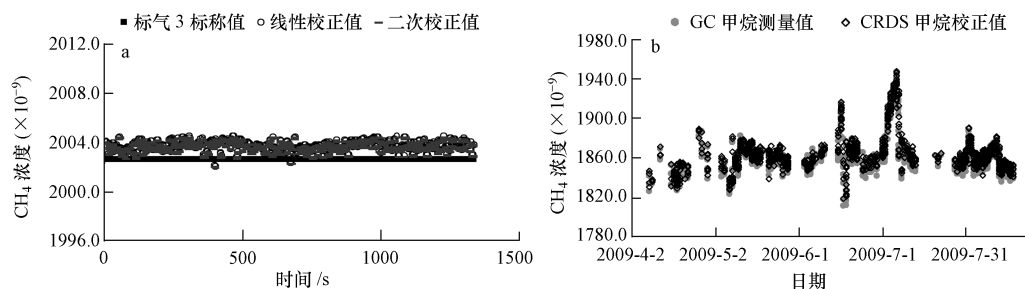


图 6 方法验证和瓦里关本底站 CH₄实测数据的校正

Fig. 6 Method validation and the correction results of CH₄ measured at Waliguan Background Station

3 结论

(1) 观测与研究表明,水汽对 CRDS 法测定 CH₄结果造成明显偏差,两者呈正相关关系,且气体样品中 CH₄浓度越高,受水汽影响越明显.

(2) 校正方法研究显示,线性校正方法计算更快捷,且校正效果满足 WMO-GAW 对本底大气 CH₄测定的质控目标.用线性方程校正瓦里关站 CRDS 系统试运行期间的 CH₄实测数据,并与该站同期 GC-FID 系统的 CH₄测量值(水汽含量范围 0.50%—2.45%) 比对,偏差小于 2.0×10^{-9} 的校正值占总数据量的 38.48%,说明校正方法可有效实现试运行期间观测数据的校正,并为该系统配备超低温冷阱提供充分的数据支持.

(3) 本研究所获校正方法可广泛用于实际大气环境中 CH₄浓度为 1824.0×10^{-9} — 2002.6×10^{-9} 时,CRDS 系统观测数据的校正,并获取高质量的校正结果.

参 考 文 献

- [1] Khalil M A K, Rasmussen R A. Atmospheric methane trends over the last 10000 years[J]. Atmos Environ, 1984, 21: 2445-2452
- [2] IPCC. Climate Change 2007: The Physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007
- [3] World Meteorological Organization(WMO). Greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations through 2009 [R]. World Meteorological Organization(WMO), 2010
- [4] 王木林, 李兴生. 大气本底监测站的 CH₄, CO₂ 和 CO 浓度的初步分析[C]. 北京: 气象出版社, 1986: 172-185
- [5] Wang M X, Liu W W, Rasmussen R A, et al. Long-term trend and seasonal cycle of atmospheric methane [J]. Chinese Science Bulletin, 1990, 35(3): 213-216
- [6] Crutzen P J. On the role of CH₄ in atmospheric chemistry: Sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources [J]. Ambio, 1995, 24(1): 52-55
- [7] Lelieveld J, Crutzen P J, Dentener F J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane [J]. Tellus, 1998, 50B(2): 128-150
- [8] Artuso F, Chamard P, Piacentino S, et al. Atmospheric methane in the Mediterranean: Analysis of measurements at the island of

- Lampedusa during 1995—2005 [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 3877-3888
- [9] Zhou L X, Worthy D E J, Lang P M, et al. Ten years of atmospheric methane observations at a high elevation site in western China [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 7041-7054
- [10] 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
- [11] 周凌晞, 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[J]. *应用气象学报*, 1998, 9(4): 385-391
- [12] 周凌晞, 李金龙, 汤洁, 等. 瓦里关山大气 CH₄ 本底变化[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(2): 91-95
- [13] 周凌晞, 周秀骥, 张晓春, 等. 瓦里关温室气体本底研究的主要进展[J]. *气象学报*, 2007, 65(3): 458-468
- [14] 刘立新, 周凌晞, 温民, 等. 中国 4 个国家级野外站大气 CH₄ 本底浓度变化特征[J]. *气候变化研究进展*, 2009, 5(5): 285-290
- [15] 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 和 SF₆[J]. *环境科学学报*, 2010, 30(1): 52-59
- [16] Chen H, Winderlich J, Gerbig C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) during BARCA [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3: 375-386
- [17] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide and water vapor [J]. *Applied Physics*, 2008, B92: 403-408
- [18] 臧昆鹏, 周凌晞, 方双喜, 等. 新型 CO₂ 和 CH₄ 混合标气标校流程及方法[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 505-510
- [19] 方双喜, 周凌晞, 臧昆鹏, 等. 光强衰减光谱(CRDS)法观测我国 4 个本底站大气 CO₂[J]. *环境科学学报*, 2010, 31(3): 624-629
- [20] Barbara A, Paldus, Alexandar A, et al. An historical overview of cavity methods (Einstein centennial review article) [J]. *Canadian Journal of Physics*, 2005, 83: 975-999
- [21] Wastine B, Kaiser C, Vuillemin C, et al. Evaluation of the Picarro EnviroSense 3000i analysers (now called G1301) for continuous CO₂/CH₄ measurements [C]. *EGU General Assembly 2009, Vienna Austria, 2009:2562*
- [22] Wahl Edward H, Tan S M, Koulikov Sergei, et al. Ultra-sensitive ethylene post-harvest monitor based on cavity ring-down spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2006, 14(4): 1673-1684
- [23] Etheridge D, Luhara A, Loha Z, et al. Atmospheric monitoring of the CO₂ CRC Otway Project and lessons for large scale CO₂ storage projects [J]. *Energy Procedia*, 2011, 4: 3666-3675
- [24] Turnbull J C, Karion A, Fischer M L, et al. Assessment of fossil fuel carbon dioxide and other anthropogenic trace gas emissions from airborne measurements over Sacramento, California in spring 2009[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11: 705-721
- [25] Kessler John D, Valentine David L, Redmond Molly C, et al. A persistent oxygen anomaly reveals the fate of spilled methane in the deep Gulf of Mexico[J]. *Science*, 2011, DOI:10.1126/science.1199697
- [26] Expert group recommendations. The 14th WMO/IAEA meeting of experts on carbon dioxide concentration and related tracers measurement techniques (WMO TD No. 1487) [C]. Helsinki, Finland, 2007
- [27] World Meteorological Organization (WMO). Global atmosphere watch measurements guide (WMO TD, No. 1073) [C]. Geneva, Switzerland, 2001

The influence of water vapor on the measurement of CH₄ by CRDS system

ZANG Kunpeng^{1,2} FANG Shuangxi¹ ZHOU Lingxi^{1*} YAO Bo¹
ZHANG Fang¹ LIU Lixin¹

(1. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing, 100081, China;

2. National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian, 116023, China)

ABSTRACT

The Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) system has been introduced to measure methane (CH₄) in the background area. It has been proved that the concentration of CH₄ measured by CRDS system was affected by the water vapor distinctly. In order to ensure the reliability of the observed data. The relationship between CH₄ and water vapor measured by CRDS system was studied, and an effective correction method for water vapor in the rang of 0.50%—2.45% (V/V) was established. The method validation showed that the deviations between the correction results and the theoretical value were less than 1.8×10^{-9} , which was better than the goal of background atmospheric measurement. Finally, the correction method was used to deal with the CH₄ data measured by the CRDS system at Waliguan Station (the water vapor ranged from 0.50% to 2.45%, V/V), and compared with the data measured by GC-FID system at the same time. The correction results showed the less deviation than 2.0×10^{-9} for 38.48% measured data.

Keywords: cavity ring-down spectroscopy, methane, water vapor correction.