

静态箱法气相色谱法自动检测 农田 N_2O 排放 *

王跃思 ** 郑循华 王明星 沈壬兴

(中国科学院大气物理所 北京 100029)

摘 要 N_2O 自动观测系统由微机控制电路和气路,使采样箱、气相色谱仪(GC)和积分仪自动工作,系统可连续采样分析,自动存储色谱数据,并可同时测定存储温度和辐射等气象数据。系统从放置于田间可自动开关箱盖的采样箱中,依次抽取空气样品,经除水、 CO_2 处理后送入气相色谱仪分析 N_2O 浓度。根据箱中浓度随时间的变化计算 N_2O 的排放通量。

关键词 静态箱法 N_2O GC/ECD 自动连续测定

分类号 O657.71

1 引言

1.1 检测农田 N_2O 排放的意义

N_2O 是大气微量化学成份之一,它对环境 and 气候的影响表现在两个方面: (1) 对流层大气中的 N_2O 可吸收长波地面辐射,其浓度的增加直接导致温室效应增强。对流层中的 N_2O 具有很强的辐射活性,每摩尔 N_2O 吸收红外辐射的能力约为 CO_2 的110~200倍^[1]。(2) 平流层中的 N_2O 影响臭氧的光化学过程^[2]。

农田是 N_2O 最重要的来源之一,大气中增加的 N_2O , 约 90% 来源于土壤排放,而近年土壤排放的 N_2O 是农田施用氮肥引起的。在 N_2O 交换通量的田间原位观察中,静态箱采样、气相色谱仪(GC)、电子捕获检测器(ECD)检测是最普通的观测方法^[3~5],在研究田间 N_2O 排放机理方面也是较理想的手段。

1.2 箱法的基本原理与目前使用状况

箱法常用来测定土壤、水体和小型植物群体微量气体成份排放通量。箱法包括静态箱法和动态箱法两种,箱体一般由化学性质稳定的材料如有机玻璃制成。静态箱法是把已知底面积和容积的“箱子”罩在要测量的区域上,每隔一段时间测定一次箱中所研究气体的浓度,根据浓度随时间的变化率来计算被罩表面微量气体排放率。静态箱法明显的缺点是破坏了被测表面上方空气的自然湍流状态,箱盖关闭后箱内的温度和湿度都可能发生变化,会在

* 国家自然科学基金项目

** 通讯联系人

收稿日期: 1994-12-12; 收到修改稿日期: 1996-10-25.

一定程度上影响真实的微量气体排放,为了克服这些缺点,发明了动态箱法。动态箱法是将静态箱在相对两侧开口,并设法制造流量适当的拟稳气流,使其平稳地通过被测表面上方,使入口和出口处的气流流量相等,箱内不出现明显对流,气流的大小以保证箱内外的贴地层空气状况没有明显差异为限,通过测量入口和出口处空气中气体浓度就可以确定被罩表面的气体排放通量。动态箱法原理上能测量所有表面实际排放通量,但在实际应用中难度很大。首先流过箱下的拟稳气流的产生需要严格设计,难以实现;其次在排放通量低时,入口处与出口处的微量气体浓度差别很小;难以检测,所以至今静态箱法仍被广泛应用。

1.3 GC/ECD 分析空气样品中 N_2O 方法的发展

用电子捕获气相色谱仪(GC/ECD)检测 N_2O 时由于空气样品中 N_2O 浓度很低,即使用静态箱密闭 1 h, N_2O 的体积分数一般也低于 500×10^{-9} 。为了提高灵敏度,80 年代人们采用的方法是用 5A 分子筛吸附样品中的 N_2O ,然后加水解吸,或是用液氮浓缩空气样品中的 N_2O ,但这些方法的人为操作误差很大。90 年代以来,随着色谱技术的改进,ECD 检测器水平的提高和新型 Porapak Q 色谱柱投入使用,当每个样品重复测定 12 次以下时,GC 的 N_2O 体积分数分辨率可以达到 2×10^{-9} ^[6]。但这只有在实验室条件下才能达到,而在田间进行原位适时自动连续观测时,基线漂移问题成为主要障碍,直到 1993 年,双柱十通阀反吹四通阀切换技术的出现^[7],才提供了解决这一问题的可能性。

目前广泛应用的静态箱法人工采样、GC/ECD 分析 N_2O 浓度的方法存在手工劳动量大,人为干扰强,数据量过小等缺点,难以反应农田 N_2O 排放的真实情况。故此,我们设计了一套静态箱法/气相色谱法自动检测农田 N_2O 排放的观测系统,于 1994 年 7 月在苏州郊区正式投入使用。

2 观测系统的基本构造

系统中配置了自己改装的配有 ^{63}Ni (ECD) 的 Varian 3400 型气相色谱仪,检测信号由积分仪记录并进行预处理和暂时存储。系统中的气体流向由相应的二通或三通电磁阀定时开关来控制。电磁阀的开关以及色谱数据的采集、传输、存储和预处理都在系统中微机控制下自动完成。独特的电路和气路设计可使系统每 5 min 同步完成一个空气样品中 N_2O 浓度测定;每 80 min 一个小循环,完成三个采样箱共 12 个样品的分析和标定。每个小循环结束时将积分数据存储在计算机中。田间共设 9 个 $0.65 \times 0.65 \times 0.90(\text{m}^3)$ 采样箱,分三组依次观测。这样,每 240 min 将所有采样箱观测一次,每个箱子每天可分别获得 6 个 N_2O 通量数据。

2.1 静态气体采集箱

本系统目前使用的采集箱由 3 mm 厚的无色有机玻璃板制成:外棱用 4 mm 厚的角铝固定,内角用硅胶密封,箱内长宽均为 0.65 m,高为 0.90 m,箱子覆盖面积约为 0.40 m^2 ,箱内气体容积约为 0.380 m^3 。箱盖开关用装在箱子两侧的气缸驱动,当采样开始时,气缸上部进气口压入 0.4 MPa 的空气,箱盖关闭,并被压紧,箱盖与箱口之间装有密封条,以防漏气。当采样完成后,气缸内下部进气口充入 0.4 MPa 的空气,采样箱盖被顶开。气缸由不锈钢材料制成,冲程约为 0.5 m。箱盖内侧装有直径约为 18 cm 的风扇,它的作用为:箱盖打开时,交换箱内外的空气,迅速恢复箱内自然环境;箱盖关闭时,使箱内空气处于湍流状态,以避免 N_2O 浓度分布不均。当采样箱中充满体积分数为 $0.3 \sim 2.2 \times 10^{-9}$ 的气体时,在 1 h 的样品自动采

集时间内,用采样注射器抽取箱中不同位置 and 不同时间的气样分析 N_2O 浓度变化,如此测得的箱体泄漏率小于 0.02 /h, 完全满足实测要求。

有机玻璃采样箱被固定在方形不锈钢支架上,钢架的四角固定在泥土中,其高度可以调整。若观测稻田中 N_2O 排放,采样箱的下沿侵入水层 2~3 cm,但不与土壤接触。水层使箱下口密封,箱内外的灌水又可自由流动。若观测麦田,则靠土壤密封或靠带水槽的钢架密封。采样箱及不锈钢架的高度可根据农田种植作物的高度进行调整。

本系统共有 9 个采样箱,分成三组,分别置于三块不同的农田中,当一组处于采样状态关闭时,其余两组的箱盖均开着,箱盖关闭的时间尽可能短,以尽量减少采样箱对作物生长的影响。

2. 2 电路配置

图 1 为观测系统电路配置示意图。主控计算机和一个串行口 (COM1) 通过 RS232C 串行电缆接在电平转换器和驱动器上,电平转换器再与四个工作子站模块相连。子站 1 和子站 2 被设计成可编时间程序的电路开关控制器。开关量“开”时,控制气路的三通电磁阀被接通 24 V 直流电,从而改变了气路中的气体流向。时间控制器运行程序的编排可通过主控微机键盘完成,也可通过子站自身键盘设定。子站 3 和子站 4 均为八通道 12 位 A/D 转换器,分别与温度传感器和太阳辐射传感器相连,用于测量土壤、水、箱内与箱外的温度和太阳辐射的强度等。所得数据可随时存储在微机硬盘中。计算机的另一个串行口 (COM2) 与 SP4290 积分仪的扩展板相连,通过自编通讯软件,就可从计算机键盘输入积分仪运行所必需的参数和色谱仪循环启动时间。色谱仪检测信号由 SP4290 积分仪接收并定时转存在微机中。

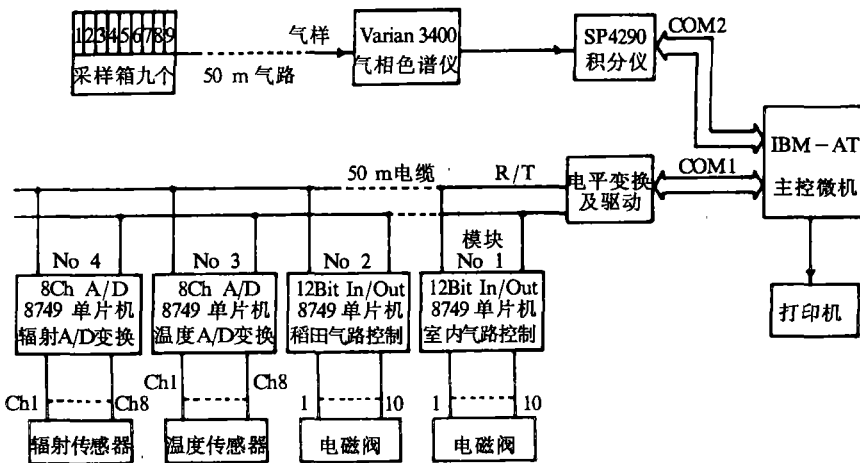


图 1 N_2O 自动采样分析系统的电路示意图

Fig. 1 Electronic diagram of the automatic system for measurement N_2O emission

2. 3 气路配置

气路控制系统主要由样品采集和进行分析两部分组成,如图 2 所示。采样控制部分安装在距采样点 15 m 以内的田间控制室内,进样分析部分安装在离田间控制室 50 m 左右的实

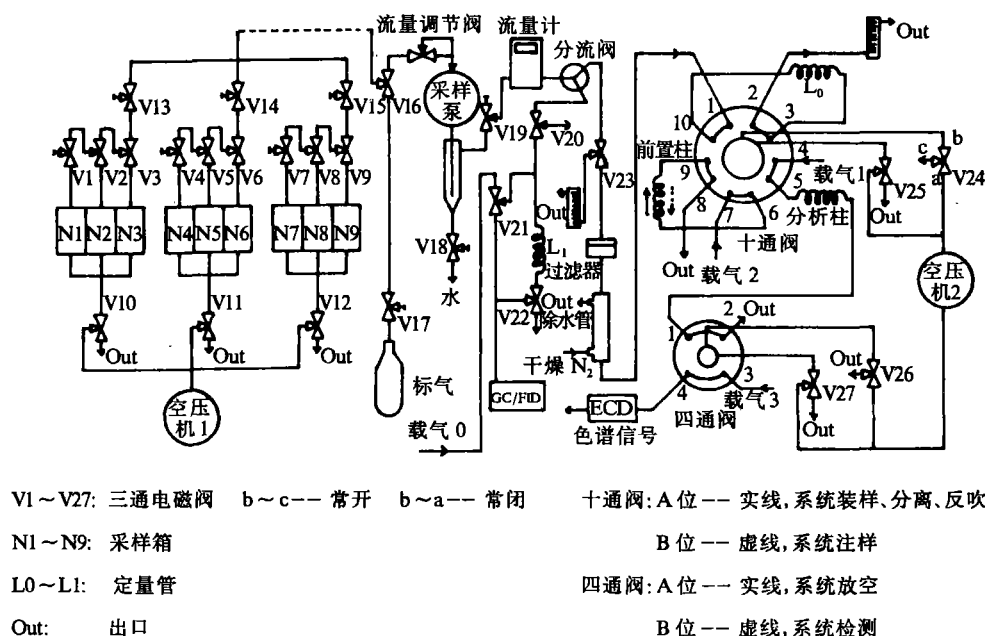


图 2 N_2O 排放自动观测系统的气路配置图

Fig. 2 Pneumatic configuration of the automatic system for measurement N₂O emission

实验室中。气路元件由 3.2 mm 外径的不锈钢管连通, 电路元件由信号电缆联通。当系统启动后, 电磁阀 V_{10} 、 V_{13} 接通 24 V DC, 两阀 b-a 气路连通, 1-3 号采样箱箱盖自动关闭, $V_1 \sim V_3$ 的 b-a 通道依次各开 5 min, 关 10 min, 第一组采样分析开始。例如, 当 V_1 的 b-a 连通时, 系统抽取第一个采样箱气样, 样品通过 50 m 管线被送入实验室, 经 V_{16} 进入冷阱, 除去气样中过量水份。再经 V_{19} 的 b-c 通道进入自动流量控制阀, 流量控制在 $180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 左右, 280 s 时, 样品被装入安装在十通阀上的 1 cm^3 定量进样管, 295 s 时装样结束, 样品在定量管内平衡到 101.33 kPa。5 min 时样品进入分离柱, 8.9 min 左右出第一个 N_2O 峰。10 min 时 V_2 的 b-a 连通, 开始第 2 号箱样品的分析检测。如此循环往复到第 60 min 完成第一组三个箱子共 12 个样品的采样, V_{10} 、 V_{13} 断电, V_{10} 的 b-c 连通, 1、2、3 号采样箱箱盖自动打开, 与此同时, V_{16} 、 V_{17} 的 b-a 连通, 标气进入分析系统。65 min 时第一组采样箱的最后一个样品分析结束。65~75 min 标定第一组样品的 N_2O 浓度。75~80 min 积分仪打印输出并在计算机硬盘上存储 N_2O 信号的积分结果。此时, 每个采样箱各得到 4 个采样时间间隔为 15 min 的 N_2O 浓度值, 可用来计算 N_2O 排放通量值。第 80~160 min 和第 160~240 min, 分别观测第二组和第三组采样箱, 即将所有箱子观测一次共需 240 min, 以后依次循环。

3 色谱配置

为了解决基线漂移问题,采用了双柱双阀反吹切换色谱技术^[7],并在气路配置中串联了冷阱和 Narfion Dryer 用于除去样品中的水份。同时串联了碱石棉过滤器用来除去样品中的干

扰组份 CO_2 , 使色谱分析能够得到十分良好的积分结果和基本平直的基线, 并且能够保证观测系统在无人看守的条件下连续运行。

4 结 论

气体样品的传输、除水等前处理技术以及 N_2O 分析气路独特的进样反吹和阀切换技术使自动观测系统对 N_2O 具有较高的测定精度和灵敏度^[9]。经测试, 本系统检测空气样品的 N_2O 体积分数的线性响应(相关系数 $r > 0.999$) 范围是 $0 \sim 5\,000 \times 10^{-9}$ 。用 N_2O 体积分数为 320×10^{-9} 的压缩空气接在田间某一个箱子的采样管线上, 连续测定十个小循环, 系统响应的标准差为 $\pm 4.5 \times 10^{-9}$ 。由此误差估算的排放通量检测下限值与采样箱的高度成正比, 当箱高 90 cm 时, N_2O 的检测下限为 $17.3 \mu\text{g m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。 N_2O 排放通量自动观测与手动采样观测二者相对误差约为 $\pm 3.0\%$, 这表明用该系统测定的 N_2O 通量值可以直接与其它手动采样观测资料进行对比。

以上结果表明, 该自动观测系统完全达到了预先的设计要求, 可以广泛用于农田 N_2O 排放研究。稍加改进还可以用于测定其他微量气体, 如 CH_4 、 CO_2 和 NO 等, 也可以用于湖泊、沼泽和草原等其他生态系统的微量气体排放观测研究。

参 考 文 献

- [1] Shine K P, Derwent R G, Wuebbies D J. Radiative forcing of climate. 1990: 47~68. In: (ed. J. T. Houghton et al) Climate Change: The IPCC scientific assessment. Cambridge Univ. Press. Cambridge.
- [2] 王明星(著). 大气化学. 北京: 气象出版社, 1991: 416.
- [3] Bouwman A F. Conclusions and Recommendations of the Conference Working Groups. 1990: 1~21. In: (ed. A. F. Bouwman) Soils and the greenhouse effect. John Wiley & Sons. Chichester.
- [4] 陈冠雄, 黄国宏, 黄 斌等. 稻田 CH_4 和 N_2O 排放及养萍和施肥的影响. 应用生态学报. 1995, 6(4): 378~219.
- [5] 郑循华, 王明星, 王跃思. 稻田轮作生态系统中土壤湿度对 N_2O 产生与排放的影响. 应用生态学报. 1996, 7(3): 213~219.
- [6] Smith A K, Scott A, Galle B et al. Use of a long-path infrared gas monitor for measurement of nitrous oxide flux from soil. J. Geophys. Res. 1994, 99: 16585~16592.
- [7] 王跃思, 郑循华, 王明星. 气相色谱法观测大气 N_2O 浓度. 分析测试技术与仪器. 1994, 2: 19~24.

Automatic System Composed of Static Chamber and Gas Chromatograph for in-situ Measurement of N_2O Emission from Cropland

Wang Yuesi Zheng Xunhua Wang Mingxing Shen Renxing

(Institute of Atmospheric Physics, the Chinese Academy of Sciences Beijing 100029)

Abstract A personal computer is used for the control of the electronic and pneumatic units of in-situ measurement of N_2O emitted from croplands. The introduce of sample, gas chromatographic analysis and integration of the data obtained are undertaken automatically. The ambient temperature and radiation can also be measured with the automatic system. Air samples are alternatively taken from the static chamber installed in fields. After removing of moisture and CO_2 , the sample is injected into GC/ECD system and the N_2O concentration in the headspace of each chamber is then analyzed. The variation of N_2O concentration in the headspace of each chamber can be obtained by which the N_2O emission rate from the area covered by the chamber can be calculated.

key words Static chamber technique N_2O GC/ECD automatic continuous measurement