

2 种环境空气中甲烷自动监测方法的比对分析

崔虎雄¹, 董凡², 周晓峰³, 童虓⁴, 范秋生³, 王颖⁴

(1. 上海市环境监测中心, 上海 200235; 2. 上海贝瑟环保科技有限公司, 上海 200233; 3. 北京赛克玛环保仪器有限公司, 北京 102211; 4. 上海市化工环境保护监测站, 上海 200050)

摘要: 光腔衰荡光谱法(CRDS)和气相色谱法(GC)均被广泛应用于环境空气中甲烷(CH_4)的测定。采用CRDS和GC这2种自动监测方法对 CH_4 标准气体和环境空气样品进行分析比对。结果表明,通过使用统一的标准气体和校准方法,2种方法测定 CH_4 标准气体的不确定度均<0.5%,CRDS法的不确定度更低;2种方法测定 CH_4 环境空气样品结果的平均相对误差为0.28%,Z检验法显示,2种方法没有显著性差异,并具有很高的相关性和一致性。提出,对于测量精度和稳定性更高的大气 CH_4 监测领域,建议优先选用CRDS法或经过比对达到同等性能的方法;而对于测量精度和稳定性要求稍低的 CH_4 排放源及周边等监测领域,可以采用GC法。

关键词: 大气; 甲烷; 自动监测; 光腔衰荡光谱法; 气相色谱法; 比对分析

中图分类号:X832

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2023)01-0052-04

Comparison Analysis of 2 Kinds of Continuous CH_4 Monitoring Techniques

CUI Hu-xiong¹, DONG Fan², ZHOU Xiao-feng³, TONG Xiao⁴, FAN Qiu-sheng³, WANG Ying⁴

(1. Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China; 2. Shanghai Besser Environmental Technology Ltd, Shanghai 200233, China; 3. Beijing Saak-Mar Environmental Instrument Ltd. Beijing 102211, China; 4. Shanghai Chemical Environmental Protection Monitoring Station, Shanghai 200050, China)

Abstract: Both cavity ring-down spectroscopy (CRDS) and On-line gas chromatography (GC) are widely used in the measurement of ambient methane. Comparison tests between CRDS and GC in ambient methane measurement through standard gas and actual gas samples were employed in this paper. The measurement results of ambient air samples showed high correlation and consistency by establishing a unified calibration method with standard gas. The uncertainty for methane standard gases measurement were both less than 0.5%, while CRDS was slightly better. The deviation for methane measurement of them was 0.28% at average, and there are no evident differences by using Z-test ($\alpha = 0.05$). In addition, it is suggested that CRDS method should be preferred for the atmospheric CH_4 monitoring with higher accuracy and stability, whereas GC method can be used for CH_4 monitoring in emission sources and surrounding areas.

Key words: Air; Methane; Online monitoring; Gas chromatography; Cavity ring-down laser spectrometer; Comparison

大气中甲烷(CH_4)是一种重要的温室气体^[1-2],它可以通过吸收地球发射的7.66 μm 波长的红外线辐射而对气候产生影响。大气中约30%的 CH_4 是自然界产生的,约70%来自人类活动排放。其中自然湿地是最大的自然排放源,约占总自然排放源的70%;人为排放源中,能源排放(包括石油、天然气和煤矿开采)与动物反刍这2类的排放量最高,其次是垃圾填埋、水稻田和生物质燃

烧^[3]。排放到大气中的 CH_4 大部分与对流层中的羟基化合物等发生化学反应而消耗掉。

目前,很多学者采用光腔衰荡光谱法(CRDS)^[4-6]和在线气相色谱法(GC)^[7-9]等方法开展环境空气中 CH_4 的连续自动监测。CRDS基于光谱扫描光腔衰荡原理,能够实现对环境大气中 CH_4 的精准测量,测量偏差<0.01%,线性关系良好。GC通过采用气相色谱-氢火焰离子化检测

收稿日期:2022-03-10; 修訂日期:2022-04-20

基金项目:上海市科研计划基金资助项目(20DZ1204000, 19DZ1205000)

作者简介:崔虎雄(1986—),男,高级工程师,硕士,从事环境空气挥发性有机物监测管理工作。

器实现对环境大气中 CH_4 的测量。但对于这 2 种方法在监测 CH_4 时的准确性和可比性方面的研究较少。现以这 2 种方法的比对分析结果为基础, 开展环境空气中 CH_4 监测方法技术的比对分析研究。

1 材料和方法

1.1 实验仪器和标准气体

实验仪器: G2301 光腔衰荡光谱仪(美国 Picarro 公司); 5900 在线气相色谱仪(美国 Thermo Fisher 公司); 146 i 动态校准仪(美国 Thermo Fisher 公司), 流量范围: 0~100 mL, 0~10 L。

标准气体: CH_4 标准气体($389 \mu\text{mol/mol}$, 相对扩展不确定度为 $\pm 1\%$, 法国 Air Liquide 公司)。

1.2 实验部分

1.2.1 统一标准气体和校准方法

(1) 将光腔衰荡光谱仪和在线气相色谱仪分别接入同一采样管路和稀释标气管路; (2) 采用动态校准仪, 使零气和 CH_4 标准气体混合稀释后, 配制出 $1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ 和 $5.0 \mu\text{mol/mol}$ 的 CH_4 标准使用气体, 经采样管路同时分别进样到上述 2 台仪器中; (3) 根据配置后的标准使用气体的物质的量分数和仪器响应数据, 使用最小二乘法建立统一的标准曲线, 标准曲线的决定系数(R^2)分别为 $0.999\ 999\ 4$ 和 $0.999\ 998\ 4$ 。

1.2.2 标准使用气体和环境空气样品的测定

(1) 标准使用气体测定: 连续 24 次(间隔 4 h) 和连续 7 次(间隔 1 d) 对 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 的 CH_4 标准使用气体进行测定; (2) 环境空气样品测定: 正常采集 14 d 的环境空气样品进行分析, 通过已建立的校准曲线来获得 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 的 CH_4 标准使用气体的物质的量分数随时间的漂移以及 2 台仪器的差异。

1.3 测量不确定度

每隔一段时间对 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 的 CH_4 标准使用气体进行测定, 计算结果的比例相对差(SRD)的标准偏差, 获得 CRDS 法和 GC 法的测量不确定度(Unc)^[10]。SRD 各 Unc 的计算公式见式(1)和式(2)。

$$\text{SRD}_i =$$

$$\frac{(\text{标气物质的量分数} - \text{响应物质的量分数})/\sqrt{2}}{(\text{标气物质的量分数} + \text{响应物质的量分数})/\sqrt{2}} \quad (1)$$

$$\text{Unc} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (\text{SRD}_i - \overline{\text{SRD}})^2} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 标准使用气体比对分析

2.1.1 连续 24 次(间隔 4 h) CH_4 标准使用气体测定结果比对分析

分别采用 CRDS 法和 GC 法, 每隔 4 h 对 $2.0 \mu\text{mol/mol}$ 的 CH_4 标准使用气体进行测定, 测定 24 次, 结果见图 1(a)(b)。由图 1 可见, 采用 GC 法测定, CH_4 的平均物质的量分数为 $2.025 \mu\text{mol/mol}$, 绝对误差为 1.25% ; 采用 CRDS 法测定, CH_4 的平均物质的量分数为 $1.983 \mu\text{mol/mol}$, 绝对误差为 -0.83% 。随着测量次数的增加, CRDS 法的测定结果稳定在 $1.98 \mu\text{mol/mol}$ 附近, 没有发生大的漂移; 而 GC 法的测定结果出现一定程度的漂移, 偏差从刚开始的 $< 0.5\%$, 逐步增加到 1% , 最后基本稳定在 2% 。

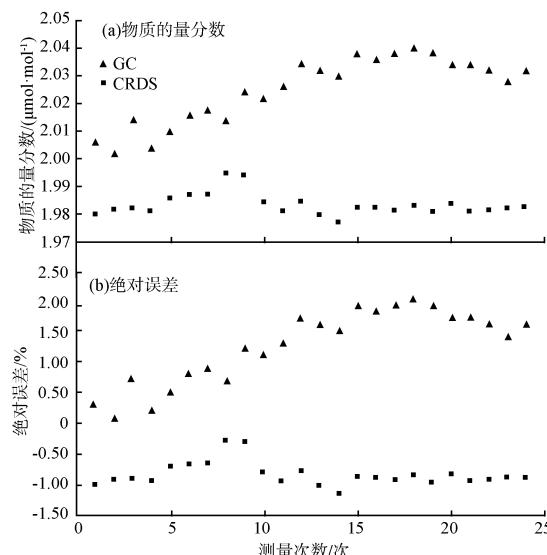


图 1 2 种方法连续 24 次(间隔 4 h)质控样品比对分析结果

采用 SRD 法估算 2 种方法测定结果的不确定度, 结果见表 1。由表 1 可见, 使用该方法与使用绝对误差分析法的结果较为接近, 但绝对值小于绝对误差分析法。CRDS 法的不确定度为 0.13% , GC 法的不确定度为 0.39% , 表明 CRDS 法测定的稳定性更高, 这与国际上普遍使用 CRDS 法开展背景大气中 CH_4 的高精度自动监测相一致^[11~13]。目前, GC 法测定 CH_4 的稳定性相对较低, 未来可以通过进一步升级优化系统来提高其稳定性。

表 1 2 种方法连续 24 次(间隔 4 h)测定的结果

测量方法	平均物质的量分数/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	绝对误差/%	标准偏差/%	不确定度/%
CRDS	1.983	-0.84	0.40	0.13
GC	2.025	1.25	1.20	0.39

2.1.2 连续 7 次(间隔 1 d) CH_4 标准使用气体测定结果比对分析

采用 CRDS 法和 GC 法对 2.0 $\mu\text{mol/mol}$ 的 CH_4 标准使用气体开展连续 7 次(间隔 1 d)的测定, 结果见表 2。由表 2 可见, 采用 GC 法测定, CH_4 的平均物质的量分数为 2.029 $\mu\text{mol/mol}$, 绝对误差为 1.45%; 采用 CRDS 法测定, CH_4 的平均物质的量分数为 1.980 $\mu\text{mol/mol}$, 绝对误差为 -1.00%。

表 2 2 种方法连续 7 次(间隔 1 d)测定的结果

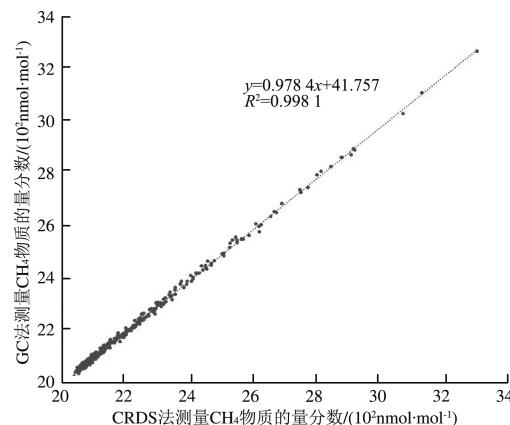
测量方法	平均物质的量分数/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$)	绝对误差/%	标准偏差/%	不确定度/%
GC	2.029	1.45	0.54	0.17
CRDS	1.980	-1.00	0.68	0.23

采用 SRD 法估算 2 种方法测定结果的不确定度, 结果显示, CRDS 法的不确定度(0.23%)>GC 法的不确定度(0.17%)。可能由于第 7 d 校准管路进行重新连接和通零气, 且 CRDS 法仪器的管路长于 GC 法仪器, 使得 CRDS 法测量的稳定性与前几天的结果相比稍低, 而前 6 d CRDS 法的不确定度仅为 0.11%, 与连续 24 次(间隔 4 h)的测定结果(0.13%)较为接近。而 GC 法间隔 1 d 质控测定的不确定度结果优于间隔 4 h 的测试结果, 推断可能由于间隔 1 d 的质控测试时间基本选择凌晨 00:00 进行, 气温相对稳定, 而间隔 4 h 测试时间处于一天的不同时刻, 气温变化较大, 而 GC 法测定受温度影响较大^[14], 从而使得检测结果稳定性稍差。

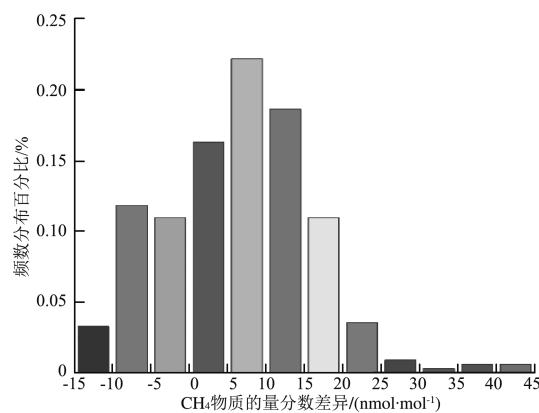
2.2 环境空气样品比对分析

选择 10 月 20 日—11 月 3 日 14 d 的测定数据进行分析, 共获取物质的量分数小时均值数据 339 组。由于数据数(n)>30, 属于大样本, 因此采用 Z 检验法^[15]。结果为 $|Z|=0.41<1.96$, 差异度不显著。CRDS 法测定 CH_4 的物质的量分数小时均值为 2 226.8 nmol/mol , GC 法测定 CH_4 的该值为 2 220.6 nmol/mol 。2 种方法测定的绝对差异为 -13.64~43.32 nmol/mol , 平均差异为 6.2 nmol/mol , 相对误差为 -0.64%~1.67%, 平均相对误差

为 0.28%。对 2 种方法测定 CH_4 的环境空气样品的相关性进行分析(图 2), 结果表明, 线性决定系数(R^2)=0.998 1, 呈现高度的线性相关关系。

图 2 2 种方法测定 CH_4 环境空气样品的相关分析

进一步对 2 种测定方法的物质的量分数小时均值进行分析, 测定数据拟合的线性方程为 $y=0.9784x+41.757$ 。方程式中斜率代表 2 种方法之间的系统误差^[16], 而系统误差可以进行修正, 说明 2 种方法之间有进一步提高可比性的空间; 截距代表 2 种方法之间的初始误差^[16], GC 法的初始误差高于 CRDS 法, 在测定低物质的量分数的 CH_4 时, GC 法的精度比 CRDS 法差。2 种方法测定 CH_4 环境空气样品物质的量分数差异的频数分布见图 3。

图 3 2 种方法测定 CH_4 环境空气样品
物质的量分数差异的频数分布

2.3 异同性比对分析

2.3.1 一致性分析

对 CRDS 法和 GC 法测定 CH_4 标准使用气体样品和大气环境样品进行比对分析发现, 2 种方法的

测定结果具有良好的相关性,不同方法测量 CH₄的不确定度均<0.5%。分析其原因包括以下3点。

(1)采用同一标准气体和统一标准曲线对2种测定方法的定量基准进行了统一。

(2)采用同一个采样总管进行样品采集,避免由于采样管路差异造成的影响。

(3)2种测定方法均为高时间分辨率方法,其中CRDS法测定周期为5 s,GC法测定周期约2 min。由于测定点位位于远离局地污染源的背景站,且采集的大气环境样品是较为稳定的气团,通过采用小时均值进行评价,可以尽可能地降低由于时间分辨率不同造成的影响。

2.3.2 差异性分析

CRDS法和GC法在测定CH₄标准气体样品和大气环境样品时,其测定结果仍然存在一定的差异。分析其原因包括以下3点。

(1)实验采用高物质的量分数的CH₄标准使用气体,使用动态校准仪进行标准使用气体的配置,动态校准仪在运行过程中由于定期阀切换,造成配气流速会出现一定的波动,造成校准曲线存在一定的不确定性。

(2)通过连续24次(间隔4 h)和连续7次(间隔1 d)对CH₄标准使用气体样品进行测定,结果表明,CRDS法的稳定性和精度优于GC法,GC法会随着时间的推移存在一定程度的漂移,且会受到外界环境温度等的影响。

(3)2种方法的采样支管均为聚四氟乙烯材质,该材质对CH₄存在一定的吸附。CRDS法的采样支管长度略长于GC法的采样支管长度,因此造成CRDS法的响应时间和稳定时间长于GC法。

3 结语

本研究通过采用同一标准气体,建立统一标准使用气体配制及标准曲线的方法,对CRDS法和GC法测量CH₄标准使用气体样品和环境空气样品进行比对测试。结果表明,2种方法测定CH₄标准使用气体样品,不确定度均<0.5%;2种方法测定CH₄环境空气样品,小时均值的相对误差为0.28%。Z检验表明,2种方法间不存在显著性差异,且具有高度线性相关性和可比性。

相比于GC法,CRDS法具有更高的稳定性和可靠性,对于大气环境背景站等高精度CH₄温室气体的测定,建议优先选用CRDS法或经过比对达到

同等性能的方法。而GC法由于具有价格优势,测试结果与CRDS法具有良好的可比性,可以在工业园区边界站、交通站等站点选用该类设备。

[参考文献]

- [1] 刘鹏,张国庆,王剑琼,等.瓦里关大气二氧化碳和甲烷时间变化特征[J].环境科学,2014,35(9):3256-3262.
- [2] 徐宏辉,浦静娇,顾骏强,等.临安区域本底站大气甲烷浓度变化特征[J].长江流域资源与环境,2012,21(2):204-208.
- [3] 朱政,田洪梅,李金龙,等.大气甲烷的源和汇[J].环境保护科学,1996,22(2):5-9.
- [4] 张雪,胡凝,刘寿东,等.南京城市交通甲烷排放特征[J].环境科学,2017,38(2):469-475.
- [5] 贲昆鹏,赵化德,王菊英,等.光腔衰荡光谱法走航连续观测海表面大气中CH₄[J].环境科学学报,2013,33(5):1362-1366.
- [6] 贲昆鹏,方双喜,周凌晞,等.水汽对光腔衰荡光谱系统(CRDS)法测定CH₄的影响[J].环境化学,2012,31(11):1816-1820.
- [7] 周凌晞,汤洁,温玉璞,等.瓦里关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):385-390.
- [8] 顾青峰,王跃思,刘广仁,等.北京城市大气甲烷自动连续观测与结果分析[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(10):41-46.
- [9] 王景华,张志珍.潍坊城区大气甲烷浓度变化特征[J].中国环境管理干部学院学报,2017,27(2):60-63.
- [10] ZHANG X L, TRZEPLA K, WHITE W, et al. Intercomparison of thermal-optical carbon measurements by Sunset and Desert Research Institute (DRI) analyzers using the IMPROVE_A protocol [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2021, 14(5): 3217-3231.
- [11] GOMEZ-PELAEZ A J, RAMOS R, CUEVAS E, et al. Atmospheric CO₂, CH₄, and CO with the CRDS technique at the Izaña Global GAW station: instrumental tests, developments, and first measurement results[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(4): 2043-2066.
- [12] CHEN H, WINDERLICH J, GERBIG C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(2): 375-386.
- [13] TANG J, LI B C, WANG J. High-precision measurements of nitrous oxide and methane in air with cavity ring-down spectroscopy at 7.6 μm[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(5): 2851-2861.
- [14] 陈恂,王腾,陈伟.气压和温度对气相色谱分析结果的影响研究[J].石油工业技术监督,2018,34(3):42-45.
- [15] 谢馨,陆晓波,张守斌.南京市环境空气挥发性有机物监测方法比对研究[J].中国环境监测,2020,36(4):11-15.
- [16] 解淑艳,王晓彦,吴逐名,等.环境空气中PM_{2.5}自动监测方法比较及应用[J].中国环境监测,2013,29(4):150-155.