

大气中 N_2O 的GC-ECD方法和 环境浓度及来源

姚荣奎 禹仲举 徐学武

(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

邵可声 李 智 唐孝炎

(北京大学环境科学中心, 北京, 100871)

摘 要

本文讨论了大气中 N_2O 的GC-ECD测定方法。对影响色谱分离效能的动力学因素(操作变量): 载气流速、检测器和分离柱的温度进行了选择研究。方法有高的灵敏度和好的选择性, 检测极限达到 $2.48 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。由于采用了两个样品连续进样的程序, 使样品的分析时间节省了约30%。本法不仅适用测量大气中 N_2O , 也能同时测量 CO_2 。

应用本法对北京大学周围地区和河北省的一些典型环境中 N_2O 的浓度进行了测量, 结果表明: (1)北京大学校园地区(采暖期)浓度均值为349ppbv ($s.d = 3\text{ppbv}$, $n = 40$), (2)有机堆肥场均值高达362ppbv ($s.d = 7\text{ppbv}$, $n = 4$), (3)稻田的均值为352ppbv ($s.d = 10\text{ppbv}$, $n = 10$), (4)林-农生态系统均值为345ppbv ($s.d = 18\text{ppbv}$, $n = 192$)。比较这些数据可看出, 有机堆肥是 N_2O 较强的排放源, 稻田和燃烧过程也是大气 N_2O 的源。

关键词: 温室气体, 一氧化二氮, GC-ECD。

大气中的一氧化二氮(N_2O)是氮循环的重要组成部分。它是一种温室气体, 对地球辐射平衡的影响估计为 CO_2 的10—15%^[1]。在对流层, N_2O 很稳定, 停留时间长达120年, 当传输到平流层中可转化成NO, 进而引起臭氧层的破坏^[2]。

N_2O 在大气中的背景浓度, 由工业革命前的281—291ppbv增至目前的 $306 \pm 2\text{ppbv}$ (1985), 并且仍以每年约0.2—0.3%的速率增加。按照目前人们所掌握的 N_2O 全球平衡的知识, 还是难以解释其不断增加的原因, 但是许多学者认为人类活动是造成问题的主因。因此, 近年来对 N_2O 人为来源的研究, 受到广泛重视和深入开展。

国外在七十年代末就开始应用GC-ECD法测量大气中的 N_2O ^[3-5], 至今, 全球各地大气中 N_2O 浓度分布以及可能的源和汇, 已有许多文献报道^[2,6]。但是我国在这方面的研究报道还很少^[7], 可以说对 N_2O 的研究仅是刚刚起步。

本文工作应用GC-ECD仪, 选用国外研究比较成熟的色谱柱Porapak Q和高纯氮气作载气, 对影响色谱分析灵敏度和选择性的主要操作变量进行相关性研究; 改进进样程序, 缩短了样品分析时间。选用的综合色谱条件, 能较好地适用 N_2O 的大气浓度或源、汇的测量研究。我们选择了各种典型环境, 测量了近地面大气中 N_2O 的浓度。在北京采

暖期内, 对北大校园地区的草坪和湖面, 以及靠近燃烧源(炉灶和汽车)的居民区和交通路口, 还对近郊稻田和有机堆肥场地, 以及河北省农、林生态系统进行了大量的实测工作。对分析数据进行统计处理和比较, 初步了解了大气中 N_2O 浓度的分布状况和各种可能来源的关系。并对湖面和稻田排放 N_2O 的速率测量作了初步尝试。对于北京地区水稻生长期内排放温室气体 CH_4 和 N_2O 的规律, 尤其是排放速率与水稻不同生长时期、耕作和灌溉方法及施肥条件之间复合关系目前正在深入开展研究工作。

实 验 部 分

1. 仪器和试剂

Shimadzu GC-7A气相色谱仪, 10mci ^{63}Ni 电子捕获检测器(ECD, 稳定电流1.0 nA), 5ml不锈钢定量进样管和R-112记录仪(以上部件都是日本岛津公司产品); 4m×3mm(内径)不锈钢柱填充Porapak Q(80—100目, 美国Waters公司)用作分离柱; 载气为高纯氮(99.999%, 北京氧气瓶厂); 5.3ppm N_2O 标准气(北京分析仪器厂配气站)和19.7ppm N_2O 标准气(日本进口, 由北分厂提供, 标定用); 气体采样袋(2L和5L, (大连光明化工研究所)和全玻璃注射器(30ml, 100ml; 上海医用激光仪器厂)。

2. 准备实验

色谱柱的选择和预处理好坏, 直接影响到大气样品中 N_2O 与干扰组分能否完全分离、ECD的基流值和灵敏度。通过我们的实验工作和文献介绍, 选定细颗粒度的Porapak Q(80—100目)作为固定相, 为了提高柱效, 将色谱柱长增至4m。新装填好的色谱柱必须进行老化处理, 为了彻底除去固定相中残留的挥发性杂质, 确保ECD检测器不受污染和具有足够的基流。老化的方法: 将色谱柱的前端与汽化室相连, 另一端放空(不要接到检测器上, 以防沾污), 在载气(高纯氮)流速30ml/min和柱温250℃下, 老化约五天, 直至接上检测器后, 记录仪基线平直为止。

谨防ECD检测器受污染。一旦空气中的 O_2 和水汽等对电子亲合能力强的杂质进入检测器(发生下列反应: $M + O_2 + e^- \rightleftharpoons M + O_2^-$), 将引起基流大幅度的下降, 线性范围和噪声也有相应的变化。为此: (1)选用氮气作载气, 其纯度应在99.99%以上; (2)仪器不使用时, 要保持载气(N_2)以一定流速(10—20ml/min)一直流过色谱柱和检测器。

结 果 与 讨 论

1. 实验条件的选择

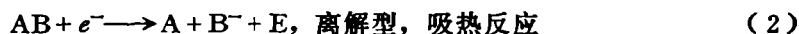
GC-ECD法是一种高灵敏度、高选择性的分析方法, 其对操作条件要求比较严格。因操作条件对ECD的基流、响应值以及柱的分离效率等都有很大影响, 直接影响到方法的选择性、灵敏度和样品分析速度的快慢等性能指标。

根据我们实验室现有条件和初步试验, 以及参考文献的介绍, 选择柱温(T_c): 40℃, 载气流速(f_c): 20ml/min, 检测器温度(T_D): 320℃, 作为测量大气 N_2O 的“预试验”条件。下面将分别介绍影响色谱分析的主要动力学因素(操作变数): 柱温、载

气流速和检测器温度的选择研究结果。

1.1 检测器的工作温度(T_D)

T_D 对其灵敏度有很大影响,当被分析物质AB进入检测室,捕获形成基流的自由电子的类型,目前认为主要有两种:



反应(2)多数发生在 T_D 较高的条件下,并且温度升高有利于灵敏度的提高。

为了选择 T_D ,我们选用校园内大气样品中 N_2O 来进行温度对灵敏度影响的实验。因ECD最高使用温度是 $350^\circ C$,为谨慎考虑,实验的温度范围在 $250-320^\circ C$ 之间。实验条件和结果如图1所示。从图1中可以看到(T_D 在 $250-320^\circ C$ 范围内),对于 N_2O 来讲,ECD的灵敏度随温度升高而明显提高,选取 $320^\circ C$ 为检测器工作温度。

1.2 柱温(T_C)的选择

在色谱分离过程中,柱温是一个重要的参数,它既影响灵敏度,又影响分离度(或选择性)。如果柱温过高会降低柱的分离度,但也不能过低而延长了分析时间,故选择适中的柱温很重要。柱温的变化对峰高(h)、保留时间(t_R)、样品分析时间(t_s)和分离度(R)的影响见图2和表1。

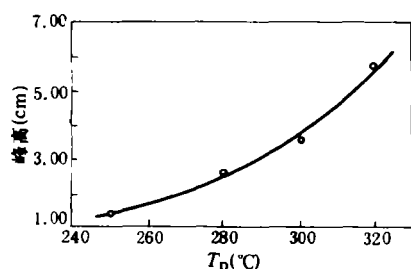


图 1 检测器温度与灵敏度的关系

Fig. 1 Relationship between temperature of detector and sensitivity

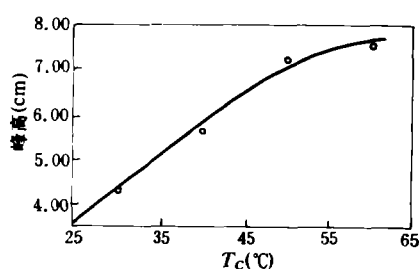


图 2 柱温与灵敏度的关系

Fig. 2 Relationship between temperature of column and sensitivity

分离度 $R \geq 1.5$ 时,表示相邻两组分完全分离。从表2中可看到,当选用 $T_C = 50^\circ C$

表 1 柱温变化的影响

Table 1 The affects of changing temperature of column

$T_C (^\circ C)$	30	40	50	60
$N_2O: h(cm)$	4.41	5.65	7.23	7.75
$t_{R2}(min)$	10.40	8.73	7.20	6.00
$CO_2: t_{R1}(min)$	7.68	6.58	5.53	4.76
$t_s(min)$	37.6	27.0	19.5	15.3
R	2.3	1.9	1.7	1.2

时,是一个适中温度,此时 $R=1.7$,表示 N_2O 与 CO_2 互不干扰,并且样品分析时间较短和灵敏度也较高。

1.3 载气流速(f_c)的影响

f_c 是ECD重要参数,当进样量一定时,峰面积与流速成反比。对于浓度型检测器,要获得高的灵敏度应选用较低的 f_c ,但此时会延长样品分析时间,通常还应综合考虑柱的最佳分离温度。

载气流速(选择20, 30, 40和50ml/min

四个量值)与灵敏度的关系见图3.由图3可看出,选用较低 f_c 值,可得到高的灵敏度.

综合考虑柱温与分离度的关系,选用 $f_c=20\text{ml/min}$ 为实验的载气流速.

1.4 选用的综合条件

一个好的色谱分析方法,应具备高的灵敏度、好的分离度和样品分析速度应较快.总结上述“操作变量”的选择研究,选用分离柱温度(T_c): 50°C , 载气流速(f_c): 20ml/min , 检测器温度(T_D): 320°C , 检测器电流 1.0nA 作为色谱的操作条件.大气样品中 N_2O 的典型色谱图如图4所示.

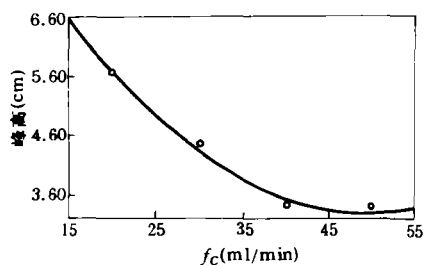


图3 载气流速与灵敏度的关系

Fig. 3 Relationship between flow of carrier gas and sensitivity

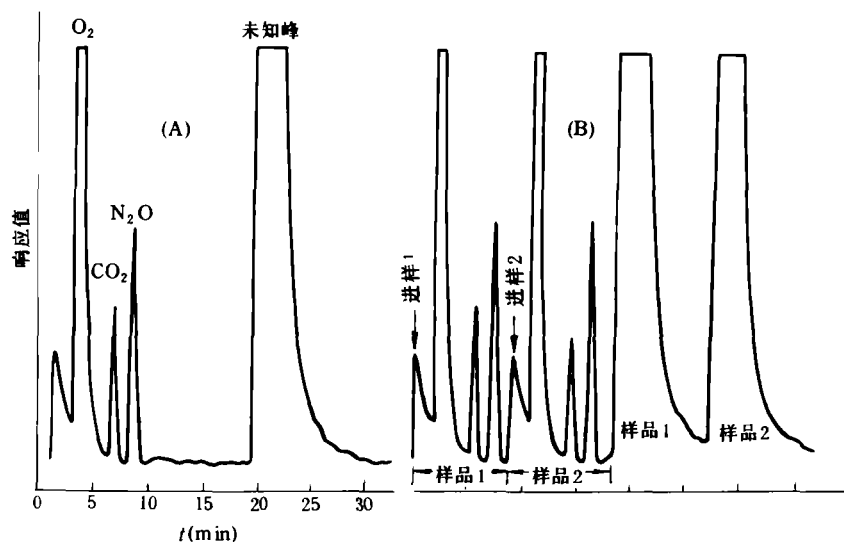


图4 GC-ECD法测量大气样品的典型色谱图

Fig. 4 Typical chromatogram of ambient air from GC-ECD

为了缩短样品分析时间,我们采用了两个样品顺序连续进样的程序,其结果可节省分析时间约30%.

1.5 方法的线性范围和精密度

N_2O 标准气从北京分析仪器厂购买,用日本进口的 $19.7\text{ppm } N_2O$ 标准气(北分厂提供)进行标定.先将 $19.7\text{ppm } N_2O$ 标气用高纯氮在 100ml 针筒中进行稀释配气,得到 N_2O 标准系列($1.97-9.85\text{ppm}$, $n=6$). N_2O 浓度与峰高的拟合曲线如图5所示,曲线方程为:

$$y = -0.185 + 0.385x + 0.014x^2 \quad r = 0.9997$$

北分厂生产的 N_2O 标气测得峰高 $h=10.33\text{cm}$,代入拟合曲线,求得浓度为 5.3ppm .

用 $5.3\text{ppm } N_2O$ 标气配制标准系列(浓度: $0.26-2.36\text{ppm}$, $n=5$).用静态配气

法, 使用高纯氮稀释配制在气体采样袋中。N₂O标准系列浓度与峰高的关系见图6, 其线性方程为:

$$y = -0.036 + 0.063x \quad r = 0.997$$

由图6所示, 方法的线性范围为: N₂O浓度从0.26ppm—2.63ppm。

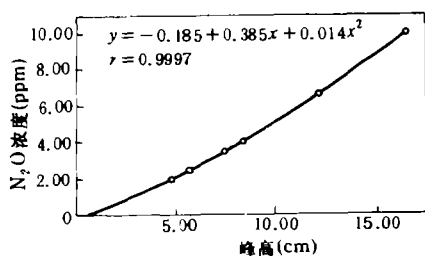


图5 峰高与N₂O浓度的关系

Fig. 5 Peak height as a function of concentration for N₂O

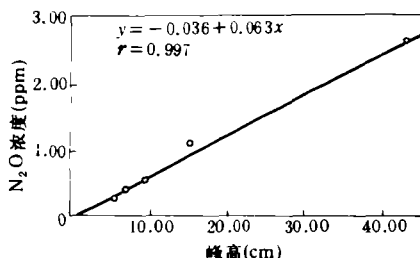


图6 N₂O的工作曲线

Fig. 6 Peak height as a function of concentration for N₂O

本法的精密度。用5 L的气体采样袋采集北大校园的大气样品, 对同一样品中 N₂O浓度重复测定16次, 结果如表2所示。

表2 GC-ECD法测量N₂O的精密度

Table 2 Precision of GC-ECD method for N₂O measurement

峰高(cm)	M	S	C.V.(%)
11.10, 11.35, 11.10, 11.30, 11.10, 11.25, 11.12, 11.32,	11.2	0.13	1.2
11.10, 11.15, 10.90, 10.95, 11.05, 10.96, 11.15, 11.05			

M: 均值, S: 标准偏差, C.V: 相对标准偏差

2. 方法评价^[8]

下面将分别列出几项评价方法性能的指标: (1) 分离度 (R): 评价色谱柱总分离效能; (2) 灵敏度 (S_c); (3) 检测度或检测极限 (D_c): 是指检测器产生二倍于噪声信号 (N) 时的单位时间内引入检测器的单位体积 (ml) 载气中所含的样品量。

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{Y_{1/2,1} + Y_{1/2,2}} = 1.8$$

t_{R1}, t_{R2} 分别为相邻两组份的保留时间; $Y_{1/2,1}, Y_{1/2,2}$ 为相邻两组份峰半峰宽。当 $R \geq 1.5$ 时, 两个峰完全分离。

$$S_c = \frac{f_c \cdot A \cdot C_1 \cdot C_2}{m} = 1.52 \times 10^6 \text{ mV} \cdot \text{ml} \cdot \text{ml}^{-1}$$

f_c : 载气流速; A : 峰面积; m : 样品量; C_1 和 C_2 分别为记录仪灵敏度和纸速的倒数。

$$D_c = \frac{2N}{S_c} = 2.48 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$$

3. 大气 N_2O 浓度和排放源

1992年3月到7月期间, 选择北京大学周围地区和河北省的一些典型环境, 测量了近地面 N_2O 的浓度。详细结果列于表3。

表3 N_2O 测量结果

Table 3 N_2O measurements for the period March 1992 to July 1992

地 点	日 期	(N_2O)(ppbv) 均值 $\pm s.d.$	样品数
北大校园地区	1992年3月10日至11日	349 $\pm$ 3	40 (共计)
(1)图书馆草坪		345 $\pm$ 17	10
(2)未名湖		348 $\pm$ 13	10
(3)东门外生活区		350 $\pm$ 17	10
(4)中关村路口		353 $\pm$ 12	10
有机堆肥场地(海淀区肖庄)	1992年5月13日	362 $\pm$ 7	4
北大图书馆	1992年6月10日至7月24日	344 $\pm$ 5	10
水稻田(海淀区大钟寺)	1992年6月10日至7月24日	352 $\pm$ 10	10
河北省饶阳地区农林生态区 ¹⁾	1992年3月26日至5月31日	345 $\pm$ 18	192(共计)
(1)小麦田		346 $\pm$ 18	77
(2)林区		343 $\pm$ 18	79
(3)林网间种谷物		349 $\pm$ 18	36
四川省成都市周围地区的稻田 ²⁾	1985—1987年	341	23

1)样品由北京农业大学采集; 2)该数据用作对比用

(1) 1992年3月10日和11日(采暖期), 对北大校园地区四种典型环境进行大气 N_2O 测量, 浓度均值=349ppbv($n=40$); 若把四种典型环境分为两类来比较, 一类是比较清洁的草坪和湖面, 其均值=346ppbv($n_1=20$); 另一类是靠近燃烧源的居民区和交通路口, 其均值=352ppbv($n_2=20$), 后者浓度均值比前者要大6ppbv, 很可能是由于燃烧源(燃煤的炉灶和燃油的汽车)排放 N_2O 所致。

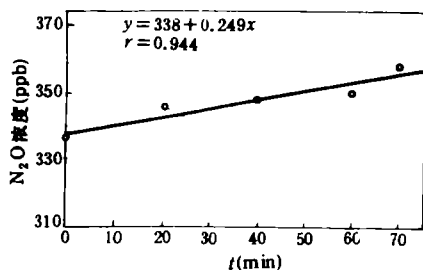


图7 稻田中 N_2O 排放通量的测量

Fig. 7 N_2O flux measurement of rice field

(2) 1992年5月13日, 在海淀区肖庄有机堆肥场(是牛粪和鸡粪渗土堆积而成), 在已经运走堆肥的土质场地上不同位置采集大气样品(离地约0.5 m), 测得 N_2O 的均值=362ppbv($n=4$)比北大校园地区的均值高13ppbv。再比较有机堆肥场的样品, 位于上风向样品 N_2O 浓度为355ppbv(与交通路口浓度相近), 而下风向样品浓度值高达371ppbv, 这结果说明有机堆肥场是 N_2O 较强的排放源。

(3) 再比较1992年6月10日到7月24日期间的样品, 北大图书馆草平均值=344ppbv($n_1=10$), 而大钟寺稻田均值=352ppbv($n_2=10$), 后者 N_2O 浓度要高8ppbv, 这说明稻田可能是 N_2O 的一种排放源。

(4) 1992年6月10日在大钟寺稻田, 用静态封闭箱法($45 \times 45 \times 80 \text{ cm}^3$, $P=757$)

mmHg, $T=18.1^{\circ}\text{C}$), 对稻田的 N_2O 排放通量进行了初步观测。按一定时间间隔共采五个样品, 结果如图7所示, 计算 N_2O 的排放通量:

$$F_1 = \frac{MP}{RT} \times H \times \frac{dc}{dt} = 21.0 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$$

式中: M 为 N_2O 的分子量; H 为箱子的有效高度; $\frac{dc}{dt}$ 为 N_2O 的排放速率(图7中斜率)。

用同样的方法于1992年5月12日至16日, 对北大校园内长满水草的红湖, 测量了湖水排放 N_2O 的通量, 其值 $F_2=16.2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ 。因采样的时间间隔是一天, 所以湖水的 N_2O 排放通量比稻田小30倍, 是一个很弱的 N_2O 源。

结 论

1. 本文选用的GC-ECD法操作变数, 是测量大气 N_2O 的较好综合色谱条件。方法有好的选择性(分离度 $R>1.5$), 高的灵敏度(检测度 D_c 达 $1.52 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$), 并且测量重现性较好(相对标准偏差 $C.V=1.2\%$, $n=16$)。本法还能同时测量 CO_2 。

2. 方法的线性范围在 N_2O 浓度 $0.26-2.63 \text{ppm}$ 之间, 能很好适用测量 N_2O 的大气浓度和源、汇的测定。

3. 采用了两个样品顺序连续进样的程序, 使分析时间节省了约30%。如果能装备合适的柱反吹技术, 分析时间可进一步缩短。

4. 对稻田和湖面的 N_2O 排放通量的初步测量, (两者分别为 $21.0 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 和 $16.2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$), 可看出两者都是 N_2O 的排放源, 而湖面是更弱的源。

5. 对各种典型环境的 N_2O 浓度进行了测量比较。在取暖期, 北大校园地区浓度均值 $=349 \text{ppbv}$ ($n=40$), 将湖面、草坪的浓度与居民区、交通路口相比较, 后者要高 6ppbv , 这与燃烧源(烧煤的炉灶和燃油的汽车)排放 N_2O 有直接关系。有机堆肥场大气 N_2O 浓度特别高(均值 $=362 \text{ppbv}$, $n=4$), 是较强的排放源。比较稻田和北大图书馆草坪的同期 N_2O 浓度, 稻田均值要高 8ppbv , 结合排放通量的测量可推断稻田的确是 N_2O 的源。

参 考 文 献

- [1] 联合国环境规划署著, 刘重业等译, 1990. 世界环境数据手册. 中国科学技术出版社, 19—20
- [2] 玉置元则, 平木隆年, 沟口次夫, 1989. N_2O による地球の温度上升と成层圏オゾン層の破壊. 公害と対策[日], 25(8): 775—787
- [3] Thijssen T R, 1978. Gas Chromatographic Measurement of Nitrous Oxide and Carbon Dioxide in Air Using Electron Capture Detection. *Atmospheric Environmental*, 12: 2001—2003
- [4] Hisafumi Muramatsu, Michio Hirota, Yukio Makino, 1982. Gas Chromatographic Measurements of Dinitrogen Oxide in Air. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55: 117—120
- [5] Cicerone R J, Shetter J D, Stedman D H et al., 1978. Atmospheric N_2O : Measurements to Determine Its Sources, Sinks, and Variations. *J. Geophys. Res.*, 83(C6): 3042—3050
- [6] Matson P A, Vitousek P M, Livingston G P et al., 1990. Sources of Variation in Nitrous Oxide Flux from Amazonian Ecosystems. *J. Geophys. Res.*, 95(D10): 16789—16798
- [7] Khalil M A K, Rasmussen R A, Wang M X et al., 1990. Emissions of Trace Gases from Chinese Rice Fields and Biogas Generators: CH_4 , N_2O , CO , CO_2 , Chlorocarbons and Hydrocarbons. *Ch-*

mosphere, 20(1-2):207-226

〔8〕高登喜著, 1989. 气相色谱仪的原理及应用. 高等教育出版社, 20-25

1992年12月26日收到.

THE METHOD OF GC-ECD MEASUREMENT OF ATMOSPHERIC N_2O AND ITS CONCENTRATION, SOURCES

Yao Rongkui Yu Zhongju Xu Xuwen

(Department of Technical physics, Peking University, Beijing, 100871)

Shao Kesheng Li Zhi Tang Xiaoyan

(Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing, 100871)

ABSTRACT

This paper discussed the method of electron capture gas chromatography(GC-ECD)for measurement of N_2O in air. We have researched following operating parameters that will affect separation effect of chromatography: flow rate of carrier gas, temperatures of detector and column. This method had high sensitivity and fine selectivity, detection limit reach up to $2.48 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Analytical time of samples was saved about 30% when continue procedure of injection for two samples had been adopted. Not only can this method determine the N_2O in air, but also it can determine the CO_2 .

During March to July, 1992, the ground level N_2O concentrations of some typical environments have been determined in and around Peking University and Hebei province: (1) campus area of Peking University (heating days), mean was 349ppbv (s. d=3ppbv, $n=40$); (2) field of organic piles, mean was 362ppbv (s. d=7ppbv, $n=4$); (3) rice field, mean was 352ppbv (s. d=10ppbv, $n=10$); (4) wood crop ecosystem, mean was 345ppbv (s. d=18ppbv, $n=192$). Comparing with these data, following results could be shown: the organic piles had stronger source activity, rice field and combustion process were the sources of air N_2O .

Keywords: greenhouse gas, nitrous oxide(N_2O), GC-ECD.