

CPEC-AZ 闭路涡度相关法通量观测系统

一、应用

目前，开路涡动相关法通量观测系统无法同步测量多种气体，其精度也无法满足痕量温室气体的测量要求，在雨雪天气数据不连续问题给科研带来很多困扰。

CPEC-AZ 闭路涡度相关法通量系统采用中红外技术，测量频率可达 10Hz，检测限达 ppt 级，可用于野外实时测量痕量气体。

此外，还能同步测量多种含碳、含氮痕量气体及气体同位素，如：

$\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4/\text{HCHO}/\text{CHOOH}/\text{COS}/\text{SO}_2$

$\text{NO}/\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_2/\text{NH}_3/\text{HONO}/\text{HNO}_3$

$^{13}\text{C}-\text{CO}_2$, $^{18}\text{O}-\text{CO}_2$, $^{17}\text{O}-\text{CO}_2$, HOD ,

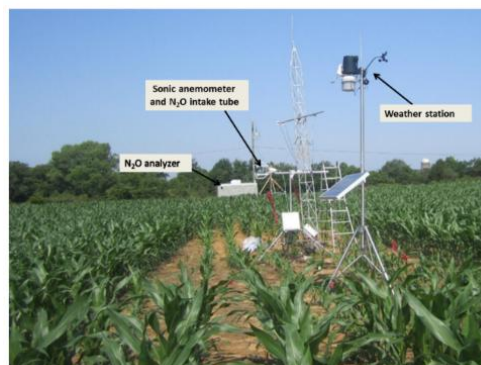
$^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ($\delta^{15}\text{N}^\alpha$), $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ($\delta^{15}\text{N}^\beta$)



二、系统组成

该系统主机 Aerodyne 闭路气体分析仪采用可调谐红外激光直接吸收光谱 (TILDAS) 技术，用中红外激光探测气体分子，独有的像散型多光程吸收池技术有效测量光程高达 210m，有效提高气体分子的测量精度，达 ppt 级。

该系统由 Aerodyne 闭路式气体分析仪、超声风速采集模块、数据整合软件、恒温机箱、采气管路等组成。



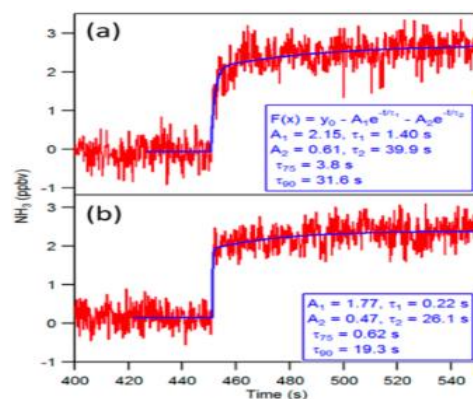
超声风速采集模块可与已有的开路涡度相关法 农田生态系统闭路涡度相关法含氮气体通量观测通量观测系统共用，在超声风速仪中心设置采样管，即可完成原有的开路涡度相关法系统升级，同步观测多种气体。

三、系统优势

1、该系统采用的 Aerodyne 闭路气体分析仪对痕量气体测量频率可达 10Hz, 能完全满足涡度相关法通量观测条件, 测量精度高, 检测限可达 ppt 级。各种气体测量精度见技术指标。

2、该系统可同步观测多种气体, 部分气体分子组合如下 (可根据科研需要, 提供近百种气体组合) :

- 1) N_2O 、 CO_2 、 NH_3 、 O_3 、 CO 、 H_2O
- 2) N_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 COS 、 CO 、 H_2O
- 3) NO 、 NO_2 、 H_2O
- 4) N_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 C_2H_6 、 H_2O
- 5) HONO 、 HNO_3 、 H_2O
- 6) HCN 、 HCl
- 7) CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8



采用活性钝化系统后, NH_3 测量的时间常数和高频通量变化 (时间常数更快)

3、该系统还可同步观测多种气体同位素, 部分气体同位素组合如下:

- 1) N_2O 、 $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 、 $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$
- 2) CH_4 、 $^{13}\text{CH}_4$ 、 CH_3D
- 3) CO_2 、 $^{13}\text{C}-\text{CO}_2$ 、 $^{17}\text{O}-\text{CO}_2$ 、 $^{18}\text{O}-\text{CO}_2$

4、专利技术活性钝化装置可显著提高粘性气体分子如 NH_3 、 HONO 等的响应时间, 实现粘性气体和非粘性气体的同步观测, 如 N_2O 、 CO_2 、 NH_3 、 O_3 、 CO 、 H_2O 同步观测。

5、惯性颗粒物分离装置, 能有效减少颗粒物附着, 确保两次采样不会交叉污染。

6、该系统能够实现自动全量程校准和零点校准。

四、技术指标

该系统可测量气体分子及测量精度、响应时间如下：

痕量气体：

参数	N ₂ O	CH ₄	CO ₂	NH ₃	H ₂ O	COS	NO	NO ₂	HONO
精度 1s	0.03ppb	0.1ppb	100ppb	40ppt	10ppm	0.005ppb	0.15ppb	0.03ppb	0.21ppb
精度 100s	0.01ppb	0.25ppb	25ppb	10ppt	5ppm	0.002ppb	0.15ppb	0.01ppb	75ppt
测量范围	0-10000ppb	0-10000ppb	0-5000ppm	0-10000ppb	0-5000ppm	0-5000ppm	0-5000ppm	0-5000ppm	0-5000ppm
响应时间	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz

同位素：

参数	$\delta^{13}\text{CH}_4$	$\Delta^{12}\text{CH}_3\text{D}$	$\delta^{13}\text{CH}_3\text{D}$	$\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2$	$\delta^{18}\text{O}-\text{CO}_2$	$\delta^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ($\delta^{15}\text{N}\alpha$)	$\delta^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ($\delta^{15}\text{N}\beta$)	$\delta^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$)
精度 1s	0.3‰	0.25‰	1.33‰	0.1‰	0.1‰	4‰	4‰	8‰
精度 10s	0.09‰	0.09‰	0.44‰	0.03‰	0.035‰	1‰	1‰	2‰
精度 120s	0.03‰	0.04‰	0.18‰	0.02‰	0.03‰	300~30000ppb	300~30000ppb	300~30000ppb
响应时间	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz	1-10Hz

四、应用案例

- (1) 意大利北部土壤农田氮施加控制试验，通过 CPEC 方法探究氨态氮 ($\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{NH}_3$) 内部转化过程及氨气 (NH_3) 恢复性流失。

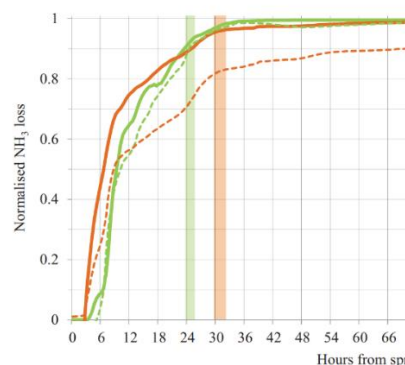


图 6 兰德里亚诺 Landriano 2009 (SI-09) 和 2011 (SI-11) 试验期间，通过涡流协方差系统 (EC) 和反向拉格朗日随机模型 (bLS) 估算 NH_3 累积排放和归一化损失

结果表明：氮施加实验后 24 和 30 h. 的最高 NH_3 排放水平为 $138.3 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$ 和 $243.5 \mu\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{-N}$

公司地址：北京市海淀区中关村翠湖科技园云中心 高里掌路 3 号院 6 号楼 1 单元一层 101A 邮编：100095

HTTP: // www.aozuo.com.cn Email: sales@aozuo.com.cn

TEL: (010) 82675321 82675322 82675323 FAX: (010)82623152

的总损失比例在两次扩散实验后 7 天分别为 19.4% 和 28.5%。

(2) 中国亚热带典型的蔬菜田利用 CPEC 方法同时测量一氧化二氮 (N_2O)，甲烷 (CH_4) 和二氧化碳 (CO_2) 通量。

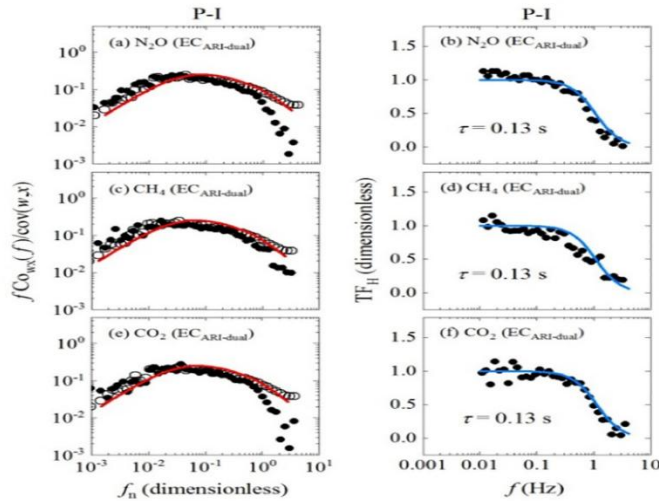


图 7 N_2O , CH_4 和 CO_2 (实心圆) 和气温 (空心圆) 的频率加权归一化共谱) 以及相应的高频共谱传递函数。

结果表明：通过 Aerodyne 双激光分析仪的检测结果计算出 N_2O 的中值精度 (1σ) 为 0.14 nmol/mol，在野外条件下，采样频率为 10 Hz 时， CH_4 的摩尔浓度为 3.3 nmol/mol， CO_2 的摩尔浓度为 0.36 μ mol/mol。

(3) 美国马萨诸塞州温带森林中生态系统-大气二氧化碳净交换 (NEE) 的同位素组份 (即 $^{12}C^{16}O_2$ 、 $^{13}C^{16}O_2$ 和 $^{18}O^{12}C^{16}O$ 的净交换量) CPEC 方法测量。

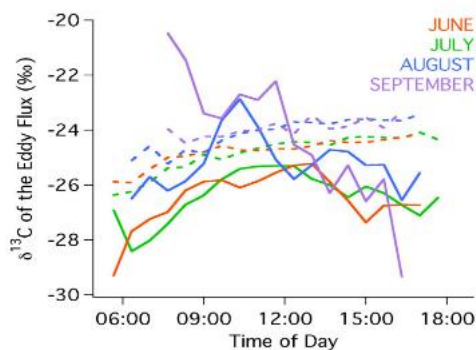


图 8 通过 EC (实线) 和 EC/Flask (虚线) 估算的 6 月 (橙色) 7 月 (绿色)、8 月 (蓝色) 和 9 月 (紫色) 的 $\delta^{13}C$ 日变化。EC 循环已平滑至 2 h，并且仅展示了 CO_2 通量小于 $-2 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 的时间。

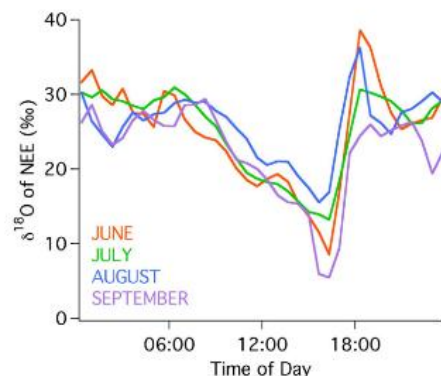


图 9 NEE 中 $\delta^{18}O$ 6 月 (橙色) 7 月 (绿色)、8 月 (蓝色) 和 9 月 (紫色) 的 $\delta^{18}O$ 日变化，EC 结果已平滑至 2 h

结果表明：NEE 中的 ^{13}C 组份表现出日变化的趋势，可能反映了光合作用的扩散和生化限制之间的平衡转移。

白天, ^{18}O 同位素通量表现出与蒸发的 ^{18}O 叶片水富集有关的特征。同位素通量和 NEE 中的 ^{13}C 组份都有明显的季节性变化, NEE 中的 ^{18}O 组份逐月更一致。

(4) 瑞士中部集约化经营草地采用量子级联激光吸收光谱法 (QCLAS) 对 N_2O 首次同位素表征。

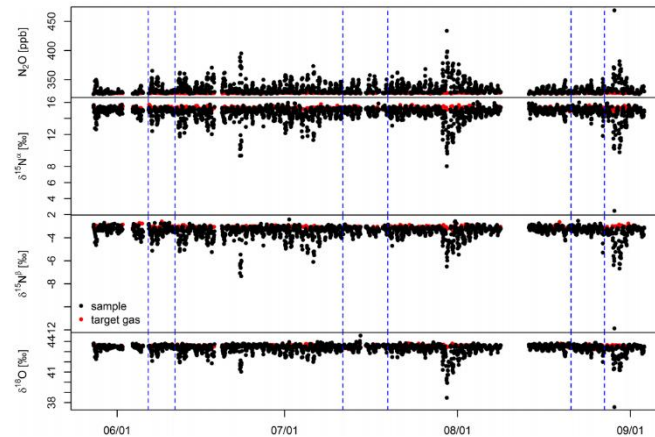


图 10 标气 (红色) 和表层 (黑色) N_2O 摩尔分数 (顶部) 和同位素值 (三个底部面板) 在实验期间的大气表层测量

结果表明: 同步涡度协方差 N_2O 通量测量确定了土壤中 N_2O 的通量平均同位素特征, 集约经营草地 N_2O 的通量平均同位素组成 SP 、 $\delta^{15}\text{N}^{\text{buk}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 分别为 $6.9 \pm 4.3\text{‰}$ 、 $-17.4 \pm 6.2\text{‰}$ 和 $27.4 \pm 3.6\text{‰}$ 。

(5) 美国哈佛森林温带落叶林通过羧基硫的吸收确立了林冠层气孔导度, 蒸腾和蒸发的动态变化。

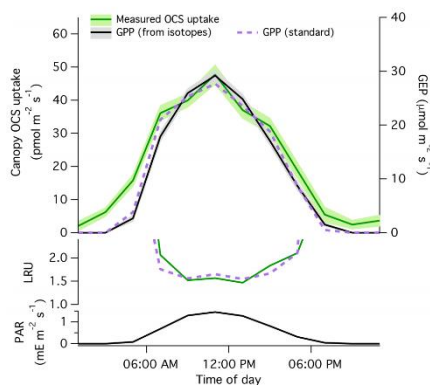


图 11 冠层 OCS 吸收和初级生产净值 (GPP) 随着叶相关吸收 (LRU) 和光有效辐射 (PAR) 的综合昼夜循

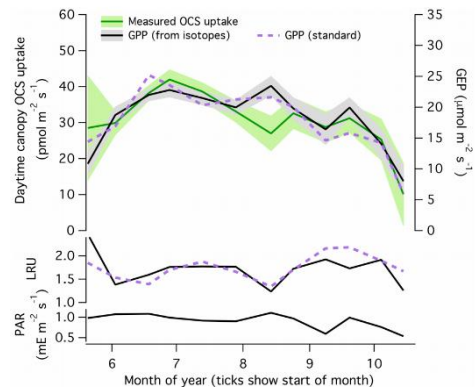


图 12 冠层 OCS 吸收和初级生产净值 (GPP) 随着叶相关吸收 (LRU) 和光有效辐射 (PAR) 的综合月

结果表明: 在这个温带的落叶森林林地中, 基于土壤中 OCS 含量预测土壤始终是羧基硫的汇。OCS 通量测量可以作为探测其他生态系统中的气孔导度的通用工具, 并且可在叶片尺度和实验室研究中用作探测气孔导度的通用工具。

参考文献:

Applicability of a gas analyzer with dual quantum cascade lasers for simultaneous measurements of N₂O, CH₄ and CO₂ fluxes from cropland using the eddy covariance technique, Dong Wang , Kai Wang a , Xunhua Zheng , Klaus Butterbach-Bahl , Eugenio Díaz-Pinés , Han Chen., Science of the Total Environment 729 (2020) 138784

Evaluation of the airborne quantum cascade laser spectrometer (QCLS) measurements of the carbon and greenhouse gas suite – CO₂, CH₄, N₂O, and CO – during the CalNex and HIPPO campaigns, G. W. Santoni, B. C. Daube, E. A. Kort, R. Jiménez, S. Park, J. V. Pittman, E. Gottlieb, B. Xiang, M. S. Zahniser, Atmos. Meas. Tech., 7, 1509-1526, 2014.

Comparison of emissions from on-road sources using a mobile laboratory under various driving and operational sampling modes, M. Zavala, S. C. Herndon, E. C. Wood, J. T. Jayne, D. D. Nelson, A. M. Trimborn, E. Dunlea, Atmos. Chem. Phys., 9, 1-14, 2009.

ACRP Report 7: Aircraft and Airport-Related Hazardous Air Pollutants: Research Needs

公司地址: 北京市海淀区中关村翠湖科技园云中心 高里掌路3号院6号楼1单元一层101A 邮编: 100095

HTTP: // www.aozuo.com.cn Email: sales@aozuo.com.cn

TEL: (010) 82675321 82675322 82675323 FAX: (010)82623152

and Analysis, E. Wood, S. Herndon, R. C. Miake-Lye, D. Nelson, M. Seeley, 65p. (2008). Airport Cooperative Research Program, Transportation Research Board, Washington, DC

Real-time measurements of SO₂, H₂CO, and CH₄ emissions from in-use curbside passenger buses in New York City using a chase vehicle, S.C. Herndon, J.H. Shorter, M.S. Zahniser, J. Wormhoudt, D.D. Nelson, K.L. Demerjian, C.E. Kolb, Environ. Sci. Technol. 39, 7984-7990, 2005.

Real-time measurements of nitrogen oxide emissions from in-use New York City transit buses using a chase vehicle, J.H. Shorter, S. Herndon, M.S. Zahniser, D.D. Nelson, J. Wormhoudt, K.L. Demerjian, C.E. Kolb, Environ. Sci. Technol. 39, 7991-8000, 2005.

NO and NO₂ Emission Ratios Measured from In-Use Commercial Aircraft during Taxi and Takeoff, S.C. Herndon, J.H. Shorter, M.S. Zahniser, D.D. Nelson, C.E. Kolb, Environ. Sci. Technol., 38, 6078-6084, 2004.

Cross road and mobile tunable infrared laser measurements of nitrous oxide emissions from motor vehicles, J.L. Jimenez, J.B. McManus, J.H. Shorter, D.D. Nelson, M.S. Zahniser, M. Koplow, G.J. McRae, and C.E. Kolb, Chemosphere - Global Change Science, 2, 397-412 (1999).

Surface-atmosphere exchange of ammonia over peatland using QCL-based eddy-covariance measurements and inferential modeling Undine Zöllner, Christian Brümmer, Frederik Schrader, Christof Ammann, Andreas Ibrom, Christophe R. Flechard, David D. Nelson, Mark Zahniser, and Werner L. Kutsch, Atmos. Chem. Phys., 16, 11283-11299, 2016