

方双喜, 周凌晞, 张芳, 等. 2010. 双通道气相色谱法观测本底大气中的 CH_4 , CO , N_2O 和 SF_6 [J]. 环境科学学报, 30(1): 52-59

Fang S X, Zhou L X, Zhang F, et al. 2010. Dual channel GC system for measuring background atmospheric CH_4 , CO , N_2O and SF_6 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(1): 52-59

双通道气相色谱法观测本底大气中的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6

方双喜*, 周凌晞, 张芳, 姚波, 张晓春, 臧昆鹏, 许林, 刘立新, 温民, 顾帅

中国气象科学研究院, 中国气象局大气成分观测与服务中心, 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081

收稿日期: 2009-03-20 修回日期: 2009-06-04 录用日期: 2009-10-13

摘要: 在商用 Agilent 6890N 气相色谱仪基础上, 通过自组装、集成及调试, 在青海瓦里关全球大气本底站建立了双通道气相色谱在线观测系统, 以实现同时高精度分析本底大气中的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 。同时, 利用保留时间定性, 用峰高定量 CH_4 、 CO 和 SF_6 , 用峰面积定量 N_2O , 对体积分数分别为 2000.3×10^{-9} 、 199.8×10^{-9} 、 320.04×10^{-9} 和 5.9×10^{-12} 的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 混合标气重复进样 110 次, 分析时每隔 3 个未知样品穿插分析 1 个标气, 以保证分析结果的可靠性。该站试运行期间的数据表明, 该系统分析 CH_4 、 CO 和 SF_6 的稳定性较好, 能满足清洁本底大气高精度、高准确度分析要求, 分析结果的相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.04%、0.50%、0.08% 和 1.80%。

关键词: 气相色谱法; 本底大气; 在线观测; 温室气体

文章编号: 0253-2468(2010)01-52-08 中图分类号: X511 文献标识码: A

Dual channel GC system for measuring background atmospheric CH_4 , CO , N_2O and SF_6

FANG Shuangxi*, ZHOU Lingxi, ZHANG Fang, YAO Bo, ZHANG Xiaochun, ZANG Kunpeng, XU Lin, LIU Lixin, WEN Min, GU Shuai

Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081

Received 20 March 2009 received in revised form 4 June 2009 accepted 13 October 2009

Abstract A high-precision dual channel GC system was set up at Mt. Waliguan Global Atmosphere Watch Station, and used to measure atmospheric CH_4 , CO , N_2O and SF_6 . The gases were identified by retention time on an Agilent 6890N gas chromatograph. The concentrations of CH_4 , CO , SF_6 were calculated from peak height and N_2O from peak area. The RSD (Relative Standard Deviation) of 110 repeated injections were better than 0.04% for CH_4 (2000.3×10^{-9}), 0.5% for CO (199.8×10^{-9}), 0.08% for N_2O (320.04×10^{-9}) and 1.80% for SF_6 (5.9×10^{-12}). To meet the needs of high precision *in-situ* measurement, one standard gas injection was applied after every three unknown samples. Results from test operation showed that the system was suitable for background atmospheric CH_4 , CO and SF_6 measurement with high precision, stability and reliability.

Keywords gas chromatograph; background atmosphere; *in-situ* measurement; greenhouse gases

1 引言 (Introduction)

温室效应引起的全球变暖已成为全球关注的环境问题, 除 CO_2 之外, CH_4 、 N_2O 、 SF_6 等也是引起全球变暖的重要温室气体, 已被列入《京都议定书》减排清单。目前, 我国 CH_4 、 N_2O 排放总量已位居世界

前列 (Yan *et al.*, 2003; Yamaji *et al.*, 2004)。CO 在大气中与羟基自由基的反应会影响大气氧化性 (任丽等, 2002), 进而影响 CH_4 、 CO_2 等温室气体在大气中的寿命 (Daniel *et al.*, 1998)。国内外研究对大气 CH_4 、 N_2O 、 SF_6 、CO 来源进行了大量调查 (唐孝炎等, 2006; 王效科等, 2001; Soussana *et al.*, 2007;

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 40775078); 公益性行业科研专项 (No. GYHY200806026); 国家科技基础条件平台子项目 (No. 2005DKA10602)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40775078), the National Non-profit Research Project to Serve the Public Interest (No. GYHY200806026) and the Environment Building for S&T Industries (No. 2005DKA10602)

作者简介: 方双喜 (1979-), 男, 博士, E-mail: fangs@cams.cma.gov.cn * 通讯作者 (责任作者)

Biography: FANG Shuangxi (1979-), male, Ph.D., E-mail: fangs@cams.cma.gov.cn * Corresponding author

Dones *et al.*, 2004; Soares *et al.*, 2009), 并已取得一系列成果. 但由于这些气体的源汇存在很大的时空变异性, 有限地点和范围内排放因子的测定及外推对评估其更大范围乃至全球性收支仍有极大不确定性. 为进一步认识全球大气中 CH₄、N₂O、SF₆、CO 变化趋势, 利用大气本底观测资料, 研究这几种气体的大尺度变化、源汇时空分布和长距离输送是十分必要的.

一些发达国家对这几种气体的大气背景值已经开展了长期在线观测, 并获得了大量有价值的数 (Artuso *et al.*, 2007; Tsutsumi *et al.*, 2006; Worthy *et al.*, 1998). 我国对于 CH₄、N₂O、SF₆、CO 在线分析也有较多研究 (Wang *et al.*, 2003; 吉东生等, 2008; Yao *et al.*, 2009; 王明星, 1999), 但主要集中在通量观测 (如中国科学院生态系统研究网络, 即 CERN) 或污染区域大气观测. 相对而言, 本底区域温室气体体积分数较低, 且波动范围较小, 如最新一期 WMO (世界气象组织) 温室气体公报 (WMO Greenhouse Gases Bulletin, 2008) 指出, 2007 年之前的 10 年中, 大气 N₂O 体积分数升高速度每年约为 0.77×10^{-9} , 如此小的变化需要观测系统具有相当高的精度才能准确捕捉. 迄今为止, 我国 4 个 WMO/GAW (世界气象组织/全球大气观测网) 本底站中, 只有青海瓦里关站具备 CH₄、CO₂、CO 在线观测能力. 其中, CH₄ 主要利用单通道 HP5890 气相色谱法进行测定 (周凌晞等, 1998; Zhou *et al.*, 2004), CO 是利用 HgO 还原气相色谱法测定 (周凌

晞等, 2001). 经过多年运行, CH₄ 气相色谱严重老化, 已不能满足本底高精度观测要求, CO 气相色谱也因故障而于 2007 年底停测. 为此, 本研究在 Agilent 公司 6890N 气相色谱仪基础上, 充分调研加拿大、荷兰、瑞士、美国等国先进经验, 结合国内实际情况, 通过改造商业化气相色谱仪, 并与自组装的进样选择及控制系统和标校系统集成调试与测试, 建立用于高精度、高准确度在线观测本底大气中 CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 的双通道气相色谱系统. 以期提高瓦里关全球大气本底站多要素温室气体同时在线观测的能力, 并为国内建设类似的系统提供较好的技术和经验参考.

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪 (美国安捷伦公司)、火焰离子化检测器 (FID)、Agilent 微电子捕获检测器 (μ -ECD)、镍转化炉、6 通双位切换阀和 8 位样品选择阀 (美国 VICI 公司, Valco)、质量流量控制器 (美国 MKS 公司, 1179A)、电磁阀、高纯 N₂ 载气、P5 载气 (5% 氩甲烷)、H₂ 气发生器、零空气发生器、5 Å 分子筛不锈钢填充柱、Unibeads 1S 不锈钢填充柱、Haye Sep Q 不锈钢填充柱等.

测试用标气见表 1 (美国 Scott/Marrin 公司 0.029m³ 铝合金钢瓶, 以清洁空气为底气), 该标气序列经实验室标气多轮标校, 可溯源至 WMO 一级标气.

表 1 系统测试使用的标气及体积分数

Table 1 The concentrations of standard gases for the system testing

标气用途	瓶号	CH ₄	CO	N ₂ O	SF ₆
测试标气	C1	1797.8×10^{-9}	109.7×10^{-9}	312.33×10^{-9}	7.3×10^{-9}
	C2	1895.8×10^{-9}	284.1×10^{-9}	321.98×10^{-9}	7.1×10^{-9}
	C3	2080.8×10^{-9}	456.9×10^{-9}	330.16×10^{-9}	7.0×10^{-9}
	C4	2188.2×10^{-9}	627.0×10^{-9}	337.92×10^{-9}	6.9×10^{-9}
	C5	2381.5×10^{-9}	793.5×10^{-9}	346.72×10^{-9}	7.0×10^{-9}
	C6	2482.1×10^{-9}	946.7×10^{-9}	356.24×10^{-9}	6.8×10^{-9}
	C*	2000.3×10^{-9}	199.8×10^{-9}	320.04×10^{-9}	5.9×10^{-9}
工作标气	W	1760.2×10^{-9}	129.2×10^{-9}	316.45×10^{-9}	3.2×10^{-9}
	T	1687.9×10^{-9}	127.0×10^{-9}	307.88×10^{-9}	3.2×10^{-9}

2.2 分析流程

进样口距地面 80m, 进气管为外径 10mm 的 Dekabon/Synflex 1300 专用进气管, 空气经由 KNF 泵抽入分析系统, 流量约 $1\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. 空气进入 KNF 泵之前经 7 μ m 过滤器去除主要颗粒物, 泵之后配置压

力释放控制器, 保证输出压力 103.4 kPa 左右, 气路中安装 1 个压力计以监视气路压力变化情况. 空气进入色谱阀箱 (A) 之前经 -75°C 超低温冷阱 (T) 以去除大部分水分, 为保证玻璃冷阱管内气体处于流动状态以减少死体积对分析结果的影响, 在玻璃冷

阱管后部再安装 1 个小型二级压力释放器, 并设置释放流量为 $200\text{mL}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 。样气进入 A 的流量为 $250\text{mL}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 。

经除水的样气经切换阀分 2 路进入双通道气相色谱系统, 每路串联 2 根长度不同的色谱柱 (预柱和主柱), 样气经色谱柱分离后再进入 FID 和 ECD

检测器, 其中, FID 检测 CH_4 和 CO , ECD 检测 N_2O 和 SF_6 。该系统可实现 2 个通道同时进样、同步分析, 因此, 称之为“双通道气相色谱系统”。集成后的系统包括切换阀、电磁阀、选择阀以及样品进气流量均能由 V1~V8 共 8 路逻辑信号控制。系统原理如图 1 所示。

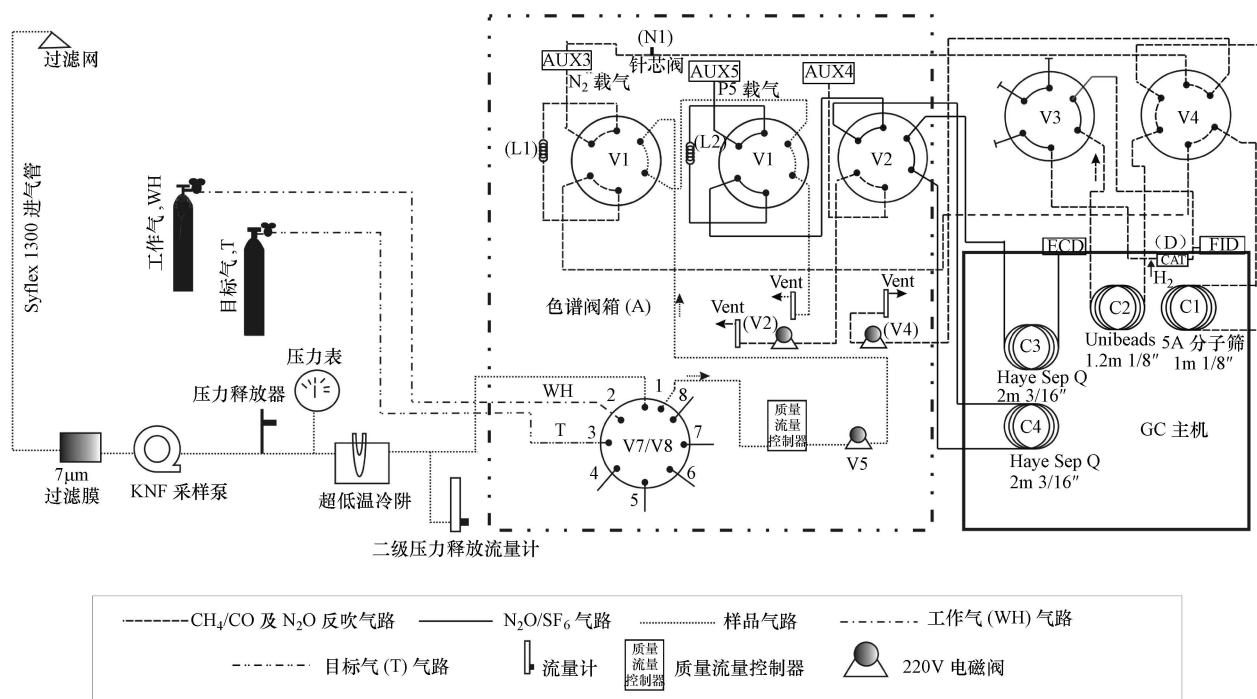


图 1 双通道色谱系统示意图

Fig 1 Schematic diagram of the GC system

FID通道检测过程: 样气由阀 V7/V8 控制进入 L1、L2、V1 切换后由 AUX3 (辅助压力控制) 载气把 L1 内样品带入 C1 和 C2 进行分离, O_2 、 N_2 、 CH_4 等气体先被载气带出 C2, CH_4 直接进入 FID 检测器, CH_4 出峰完毕后 V3 切换, 使 CO 经 D 被镍催化剂在高温

(395°C) 下转化成 CH_4 , 再进入 FID 检测。之后切换 V4 利用 N1 路气体将重碳氢化合物等后流出组分从 C1 中反向吹出, 避免其对下一个样品分析的干扰, 同时也缩短了单个样品分析时间。色谱的主要工作条件如表 2 所示。

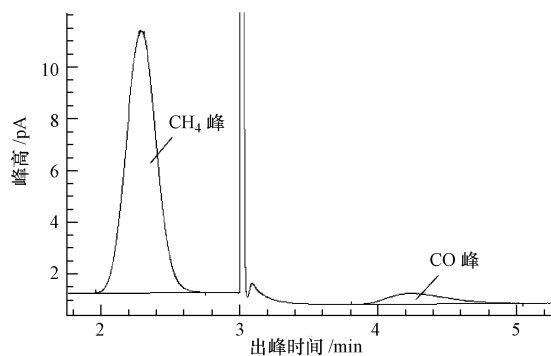
表 2 色谱工作条件

Table 2 Specifications for the GC system

通道类别	检测器温度 $^{\circ}\text{C}$	气体流量 $l(\text{mL}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1})$	转化炉温度 $^{\circ}\text{C}$	柱温 $^{\circ}\text{C}$	定量管体积 mL	预柱
FID CH_4/CO	170	H_2 : 70 Air : 250	395	75	10	1.2m, 1/8英寸不锈钢柱 (C1), 填充 60~80目 5Å分子筛
ECD $\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6$	395	-	-	75	15	2m, 3/16英寸不锈钢柱 (C3), 填充 80~100目 HayeSep Q
通道类别	分析柱	载气种类	气体流量 $l(\text{mL}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1})$	采样流量 $l(\text{mL}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1})$	分析周期 min	
FID CH_4/CO	1.0m, 1/8英寸不锈钢柱, (C2) 填充 60~80目 Uni beads 1S	99.999% 高纯 N_2	载气: 70.7 反吹: 180.0	250	9.5	
ECD $\text{N}_2\text{O}/\text{SF}_6$	2m, 3/16英寸不锈钢柱 (C4), 填充 80~100目 HayeSep Q	P5载气 (含 5% CH_4 的 Air 气)	载气: 90.0 反吹: 180.0	250	9.5	

注: “-”表示无辅助气。

ECD通道检测过程: V_1 切换后 L_2 内样气被 AUX5 路气体先后带入 C_3 和 C_4 分离, 再进入检测器. 由于 H_2O 等组分保留时间较长, 为缩短分析时间, 当 N_2O 及 SF_6 均经检测器后 V_2 切换, 利用 AUX4 路的高纯 N_2 气将 C_3 中后流出组分从相反方向吹出.



系统分析过程及运行序列控制、数据采集由 Agilent 6890N 配套工作站软件 (版本 Chem station B. 02 01) 及自开发的数据处理、上传和记录程序控制. 图 2 是由该软件采集的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 典型的色谱图. 软件对 FD 信号采集频率是 20 Hz, 对 ECD 信号采集频率是 5 Hz.

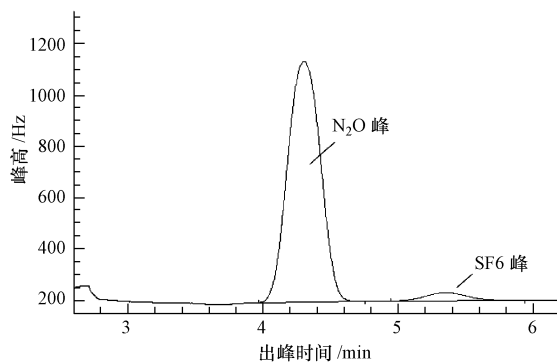


图 2 典型的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 仪器响应图

Fig. 2 Typical chromatograms for the CH_4 , CO , N_2O and SF_6

3 系统测试 (System test)

3.1 精度和重现性测试

气相色谱运行时由于电压、温度等环境因素改变, 可导致检测器响应出现变化 (吴烈钧, 2005; 刘尔嘉, 1994). 为获知本系统连续进样的精度和重现性, 将标气 C^* 接入系统连续进样分析 110 次, 假设某次进样体积分数未知, 利用该测量的前后两个标气响应信号 (峰高或峰面积) 平均值和标称体积分

数计算该次测量的体积分数, 由此计算出 108 次进样体积分数情况及其标准偏差 (STDEV) 如表 3 所示. 由表 3 可知, CH_4 、 CO 和 SF_6 利用峰高定量的标准偏差小于峰面积定量的结果, N_2O 则峰面积定量结果优于峰高, 因此, 分析时 CH_4 、 CO 和 SF_6 采用峰高定量, 对 N_2O 采用峰面积定量. CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.04%、0.50%、0.08% 和 1.80%, 表明系统的重复进样精度较好.

表 3 分别利用峰面积和峰高定量计算连续进样的标准偏差

Table 3 The STDEV of the concentrations calculated from the areas and heights

色谱系统		峰高定量			峰面积定量		
		峰高平均	体积分数平均	标准偏差 STDEV	峰面积平均	体积分数平均	标准偏差 STDEV
Agilent 6890N	CH_4	16.74 pA	2000.00×10^{-9}	0.63×10^{-9}	171.40	2000.00×10^{-9}	0.85×10^{-9}
	CO	1.20 pA	199.91×10^{-9}	0.55×10^{-9}	21.97	199.91×10^{-9}	1.78×10^{-9}
	N_2O	319.99 Hz	319.50×10^{-9}	0.39×10^{-9}	319.77	320.00×10^{-9}	0.25×10^{-9}
	SF_6	2.64 Hz	6.01×10^{-12}	0.10×10^{-12}	49.74	5.99×10^{-12}	0.17×10^{-12}
HP5890	CH_4^*	2722.40 pA	1771.00×10^{-9}	11.11×10^{-9}	13317.66	1771.30×10^{-9}	6.17×10^{-9}

注: * HP5890 测试用标气 CH_4 标准体积分数 1771×10^{-9} ; CH_4 、 CO 峰高单位 pA 为 FD 检测器直接响应信号; N_2O 和 SF_6 峰高单位 Hz 为 ECD 响应电压经恒电流频率调制后的频率信号.

相较而言, 同期测试瓦里关站原 HP5890 单通道气相色谱系统利用峰高和峰面积定量 CH_4 的标准

偏差均较大, 分别达 11.11×10^{-9} 和 6.17×10^{-9} , 相对标准偏差 (RSD) 也分别达 0.63% 和 0.35%, 远高

于新研发双通道气相色谱系统的水平. 可见经过多年运行, 原 HP5890 单通道气相色谱系统分析精度大幅下降, 已不能满足本底大气高精度观测的需求.

3.2 运行序列测试

气相色谱系统在线观测时, 一般采用每隔几个空气样品穿插分析 1 个标气的方式. 在确保分析质量前提下, 还要求在一定时间内分析尽可能多空气样品, 并最大限度降低运行成本, 因此, 需选择合适的标定周期 (即 2 次标气之间分析空气样品的个数). 按两个标气 W 之间穿插 1、3、5、7、9 次 C* 进样的标定周期进行组合测试, 每次连续测试 W 和 C* 约 200 次, 图 3 是不同标定周期下对应计算 C* 体积分数的标准偏差 (STDEV). 从图 3 可以看出, 随着前后 2 个 W 标气之间分析 C* 次数增多, 计算 C* 体积分数的标准偏差也逐渐变大. 大气本底观测对 CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 体积分数的可比性 (Comparability) 要求分别为 $\pm 2 \times 10^{-9}$ 、 $\pm 2 \times 10^{-9}$ 、 $\pm 0.1 \times 10^{-9}$ 和 $\pm 0.02 \times 10^{-12}$ 之内 (Laurila 2009). 为了满足 WMO /GAW 大气本底观测要求, 该系统设计为每隔 3 个空气样品穿插分析 1 个标气, 观测体积分数的标准偏差: $C_{CH_4} < 0.7 \times 10^{-9}$ 、 $C_{CO} < 1 \times 10^{-9}$ 、 $C_{N_2O} < 0.26 \times 10^{-9}$ 和 $C_{SF_6} < 0.11 \times 10^{-12}$.

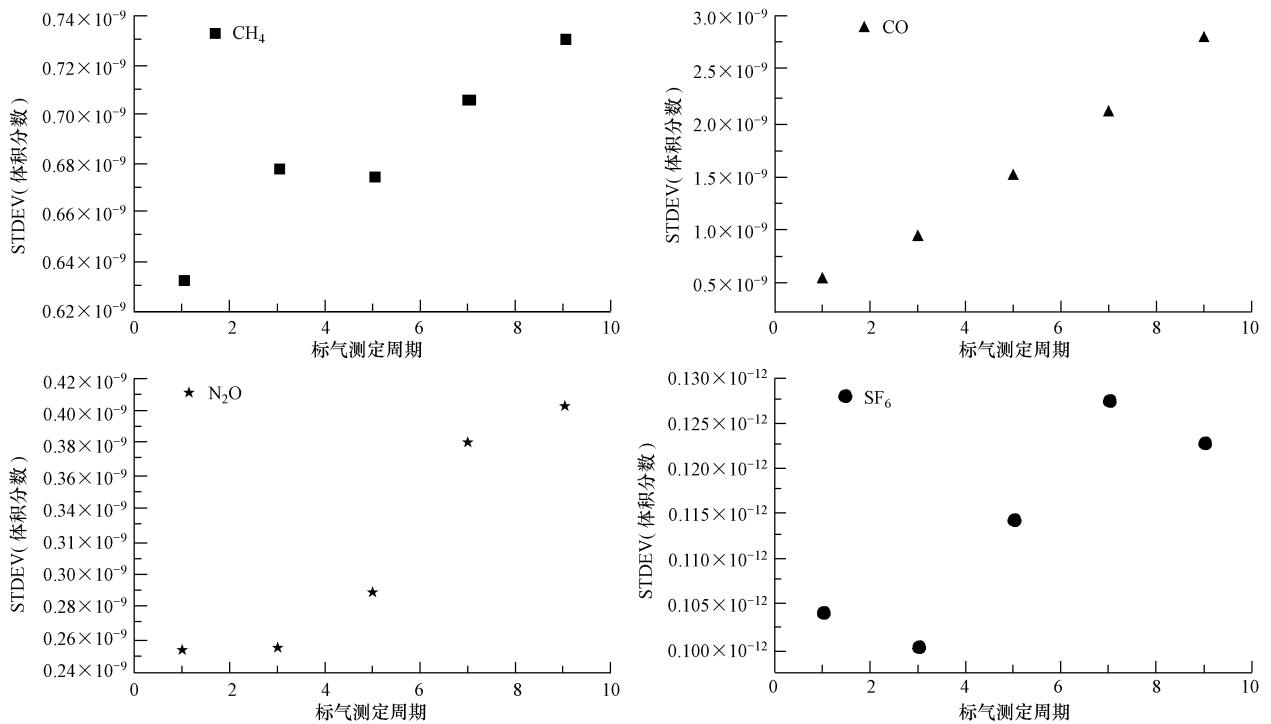


图 3 标气测定周期与系统分析精度的关系

Fig. 3 Frequency of standard injections versus STDEV

3.3 系统线性测试

将标气 C1~C6 接入系统依次分析, 重复 36 次, 共计 216 个样品. 由于 FID 线性范围较宽, 将 CH₄、CO 峰高平均值与标准体积分数进行线性拟合; 由于 ECD 线性范围较窄, 且一般为非线性响应, 因此, 对于 N₂O 和 SF₆ 使用二次多项式拟合 (吴烈钧, 2005). 由图 4 可知, 系统对各种气体的响应值与标准体积分数之间存在良好的线性关系, CH₄、

CO、N₂O、SF₆ 拟合可决系数 (R^2) 分别为 0.99998、0.99912、0.99990 和 0.99000 ($n=6$, $p < 0.0002$), 证明系统对体积分数范围分别为 $1797.8 \times 10^{-9} \sim 2482.1 \times 10^{-9}$ 的 CH₄、 $109.7 \times 10^{-9} \sim 946.7 \times 10^{-9}$ 的 CO、 $312.33 \times 10^{-9} \sim 356.24 \times 10^{-9}$ 的 N₂O 和 $6.8 \times 10^{-9} \sim 7.3 \times 10^{-12}$ 的 SF₆ 有很好的响应.

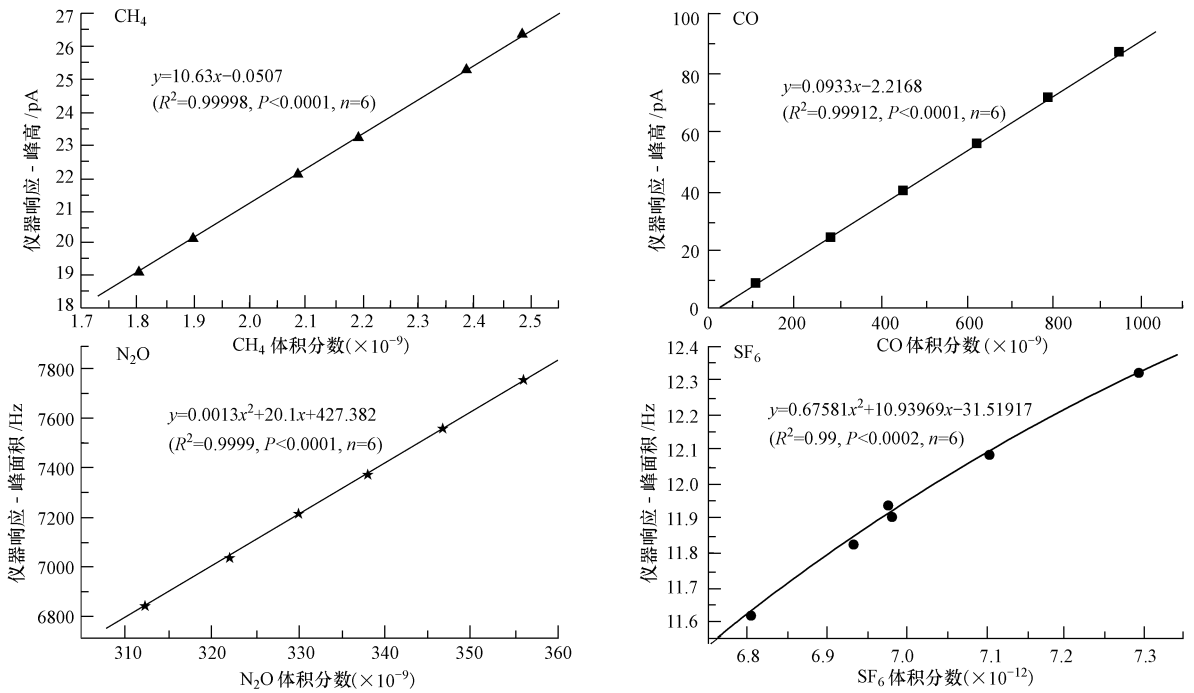


图 4 观测系统对不同体积分数标气的响应

Fig 4 Responses of the system to the different standard gases

4 试运行观测结果 (Results from test operation)

该系统在瓦里关站使用标气为 W, 为了监视系统运行情况, 每隔 3h 进样分析 1 次标气 T, 通过比

较每次分析值与原给定值来监控系统运行的稳定性. 图 5 是观测的 2008 年 6 月 ~ 8 月瓦里关 CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 体积分数变化情况. 期间系统分析标

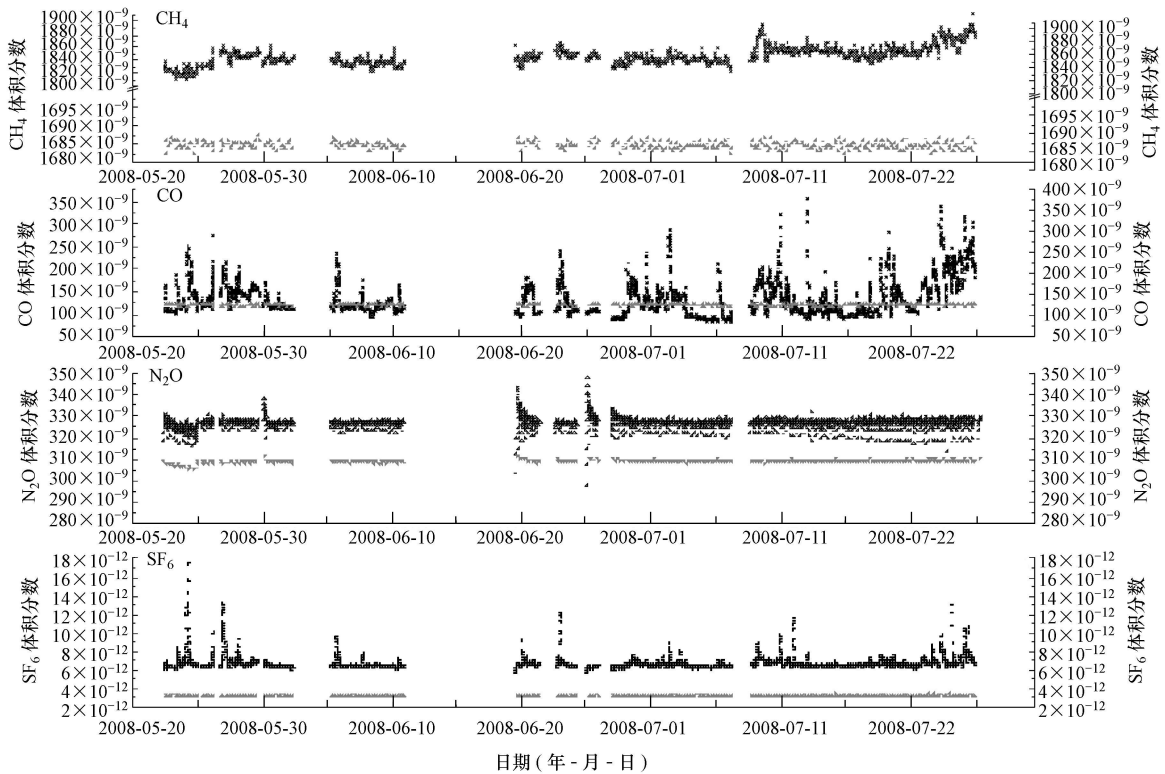


图 5 试运行期间 CH₄、CO、N₂O 和 SF₆ 体积分数变化情况 (图中黑色点表示测定环境体积分数变化, 灰色点表示测定目标气浓度 (T) 变化, 图中数据为未经本底、非本底筛分的原始数据)

Fig 5 Variations of CH₄, CO, N₂O and SF₆ mole ratios during test operation period (Black points indicates the ambient concentrations, grey points indicate target gases concentrations. Data in this figure was preliminary collected by the GC system)

气 T 的平均体积分数, 其中, CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 平均值分别为 1686.8×10^{-9} 、 126.9×10^{-9} 、 308.8×10^{-9} 和 3.17×10^{-12} , 标准偏差 (STDEV) 分别为 0.97×10^{-9} 、 0.97×10^{-9} 、 0.70×10^{-9} 和 0.05×10^{-12} , 相对标准偏差 (RSD) 分别为 0.06%、0.80%、0.20% 和 2.00%。系统在该站实际分析时对 CH_4 、 CO 和 SF_6 均有较好的重现性与精度, 但 N_2O 标准偏差大于 WMO/GAW 建议的范围 ($\pm 0.1 \times 10^{-9}$) (Laurila 2009)。分析该段时间内环境大气 N_2O 体积分数时发现, 每个运行序列中第 1 个 N_2O 样品体积分数偏低, 具体原因尚不明确, 需作进一步分析研究。

5 结论 (Conclusions)

1) 在瓦里关全球大气本底站组装、集成、建立的双通道气相色谱系统可用于在线观测本底大气中 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 体积分数变化。

2) 对标气连续进样实验证明, 该系统具有较好的精度与重现性, 同期测试结果表明其明显好于瓦里关站原有经长期运行已老化的 HP5890 单通道气相色谱系统。

3) 对不同体积分数标气序列的组合分析测试结果表明, 该系统具有较高精度与灵敏度; 在瓦里关站现场试运行结果显示该系统有较好的稳定性, 能满足本底大气中 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 高精度在线观测。

致谢: 加拿大气象局 Doug Worthy、Robert Kessler、Michelle Emst 等专家对本系统组装调试提供技术支持, Senen Racki 为本系统提供部分自动化控制与数据处理软件, 青海瓦里关全球大气本底台业务人员在现场安装调试和日常运行中给予大力支持, 在此一并表示感谢。

责任作者简介: 方双喜 (1979—), 男, 助理研究员, 主要研究方向为温室气体及相关微量成分时空分布及变化。E-mail: fangsx@cma.gov.cn

参考文献 (References):

- Artuso E, Chamard P, Piacentino S, *et al*. 2007. Atmospheric methane in the Mediterranean: Analysis of measurements at the island of Lanpedusa during 1995–2005 [J]. *Atmospheric Environment*, 41: 3877–3888
- Daniel J, Solomon S. 1998. On the climate forcing of carbon monoxide [J]. *Journal of Geophysical Research*, 103(D11): 13249–13260
- Dones R, Heck T, Hirschberg S. 2004. Greenhouse gas emissions from energy systems: comparison and overview [J]. *Encyclopedia of Energy*, 77–95
- 吉东生, 孙扬, 王跃思, 等. 2008. 改进 GC/FID 法连续观测大气中 CO 浓度 [J]. *环境工程学报*, 2(5): 669–674
- Ji D S, Sun Y, Wang Y S, *et al*. 2008. An improved gas chromatography system for continuous measurement of atmospheric CO [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2(5): 669–674 (in Chinese)
- 刘尔嘉, 胡跃新, 孙健. 1994. 利用回归分析法研究火焰离子化检测器相对响应值 [J]. *色谱*, 12(6): 414–416
- Liu R J, Hu Y X, Sun J. 1994. Study on the relative response of flame ionization detector (FID) by regression analysis [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 12(6): 414–416 (in Chinese)
- Laurila T. 2009. 14th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide Concentration and Related Trace Gas Measurement Techniques [R]. 186. Helsinki, Finland: World Meteorological Organization, 1–2
- 任丽, 孔繁放. 2002. OH 自由基与 CO 反应的研究 [J]. *物理化学学报*, 18(6): 486–489
- Ren L, Kong F A. 2002. A Study of the reaction of OH radical with CO by time-resolved FTIR spectroscopy [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 18(6): 486–489 (in Chinese)
- Soares T G, Neto J A, Carvalho J R, *et al*. 2009. Biomass consumption and CO_2 , CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire [J]. *Atmospheric Environment*, 43(2): 73–78
- Soussana J F, Allard V, Pilegaard K, *et al*. 2007. Full accounting of the greenhouse gas (CO_2 , N_2O , CH_4) budget of nine European grassland sites [J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 121(1–2): 121–134
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 (第 2 版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 55–90
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. 2006. Atmospheric Environmental Chemistry (2th Edition) [M]. Beijing: Higher Education Press, 55–90 (in Chinese)
- Tsutsumi Y, Mori K, Ikegami M, *et al*. 2006. Long-term trends of greenhouse gases in regional and background events observed during 1998–2004 at Yonagunijima located to the east of the Asian continent [J]. *Atmospheric Environment*, 40: 5868–5879
- 王明星. 1999. 大气化学 (第 2 版) [M]. 北京: 气象出版社, 251–260
- Wang M X. 1999. Atmospheric Chemistry (2th Edition) [M]. Beijing: China Meteorological Press, 251–260 (in Chinese)
- 王效科, 庄亚辉, 李长生. 2001. 中国农田土壤 N_2O 排放通量分布格局研究 [J]. *生态学报*, 21(8): 1225–1232
- Wang X K, Zhuang Y H, Li C S. 2001. The distribution pattern of N_2O emission from agricultural soil in China [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 21(8): 1225–1232 (in Chinese)
- Wang Y S, Wang Y H. 2003. Quick measurement of CH_4 , CO_2 and N_2O emissions from a short-plant ecosystem [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 20(5): 842–844
- WMO Greenhouse Gases Bulletin. 2008. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Using Global Observations through 2007 [R]. 4

- 14 Geneva World Meteorological Organization, 3
- Worthy D E J, Levin I, Trivett N B A, *et al*. 1998. Seven years of continuous observations at a remote boreal site in Ontario, Canada [J]. *Journal of Geophysical Research*, 103(D13): 15995–16007
- 吴烈钧. 2005 气相色谱检测方法 (第2版) [M]. 北京: 化学工业出版社. 64–69
- Wu L J. 2005. Detection Method of Gas Chromatography (2th Edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press. 64–69 (in Chinese)
- Yanaji K, Ohara T, Akiyoshi H. 2004. Regional-specific emission inventory for NH_3 , N_2O and CH_4 via animal farming in South Southeast and East Asia [J]. *Atmospheric Environment*, 38: 7111–7121
- Yan X, Akiyoshi H, Ohara T. 2003. Estimation of nitrous oxide, nitric oxide and ammonia emissions from croplands in East, Southeast and South Asia [J]. *Global Change Biology*, 9: 1080–1096
- Yao Z, Zheng X, Xie B, *et al*. 2009. Comparison of manual and automated chambers for field measurements of N_2O , CH_4 , CO_2 fluxes cultivated land [J]. *Atmospheric Environment*, 43(11): 1888–1896
- 周凌晞, 汤洁, Emst M K, 等. 2001 中国西部本底大气中 CO 的连续测量 [J]. *环境科学*, 22(3): 1–5
- Zhou L X, Tang J, Emst M K, *et al*. 2001. Continuous measurement of baseline atmospheric carbon monoxide in western China [J]. *Environmental Science*, 22(3): 1–5 (in Chinese)
- 周凌晞, 汤洁, 张晓春, 等. 1998 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*, 18(4): 356–361
- Zhou L X, Tang J, Zhang X C, *et al*. 1998. In-situ gas chromatographic measurement of atmospheric methane and carbon dioxide [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 18(4): 356–361 (in Chinese)
- Zhou L X, Worthy D E J, Lang P M, *et al*. 2004. Ten years of atmospheric methane observations at a high elevation site in Western China [J]. *Atmospheric Environment*, 38: 7041–7054