

ChinaFLUX第十七次通量观测理论与技术培训

大气温室气体（CO₂、CH₄、N₂O） 测量新技术与应用案例

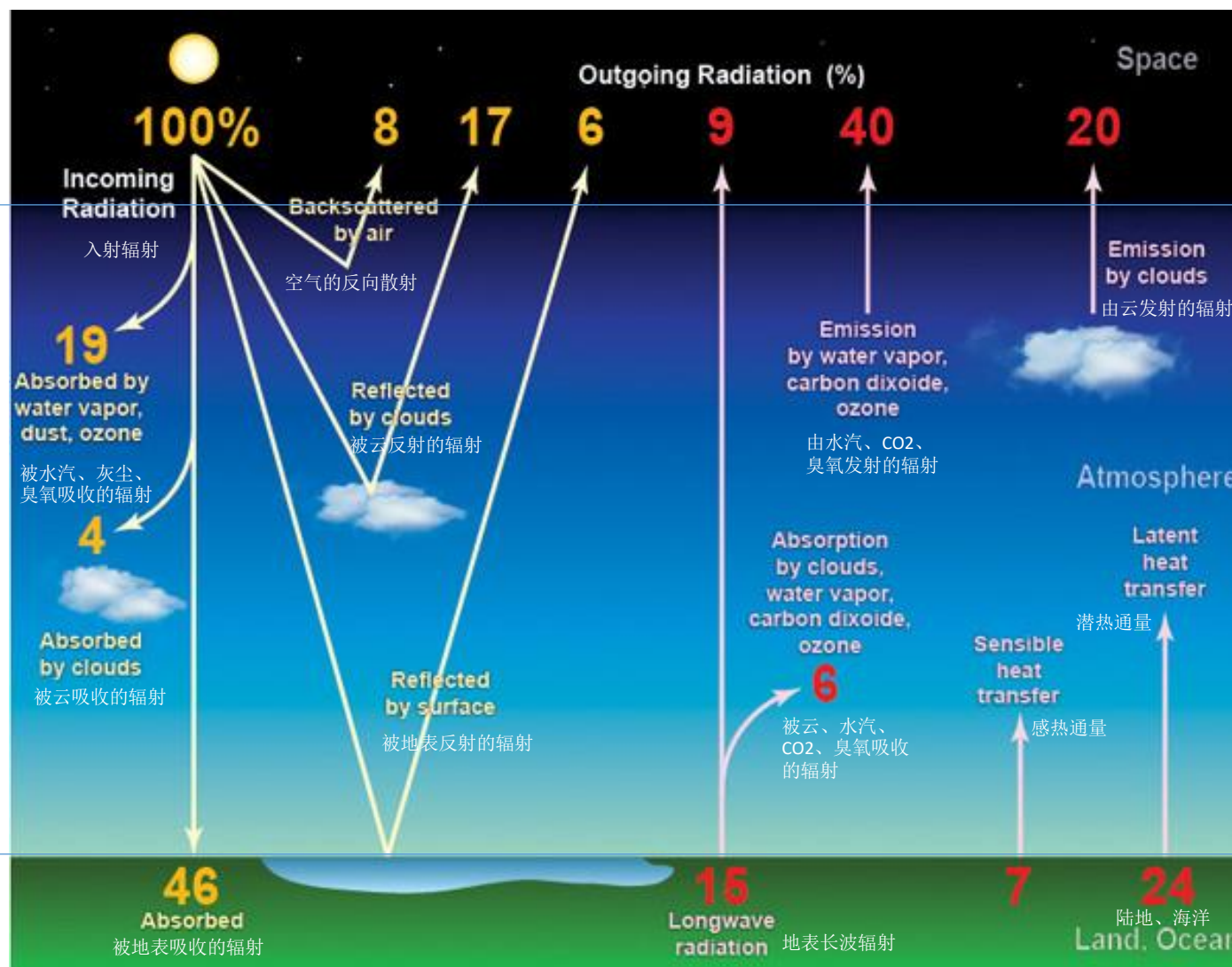
贾子毅

北京力高泰科技有限公司市场部
2022年8月19日



地球-大气辐射收支——气候变化的决定因素

- 有进有出的地-气系统保持了能量的进出平衡，大气中不储存多余能量
- CO₂、CH₄、N₂O等温室气体吸收的能量>释放的能量，导致能量在近地大气中的积累

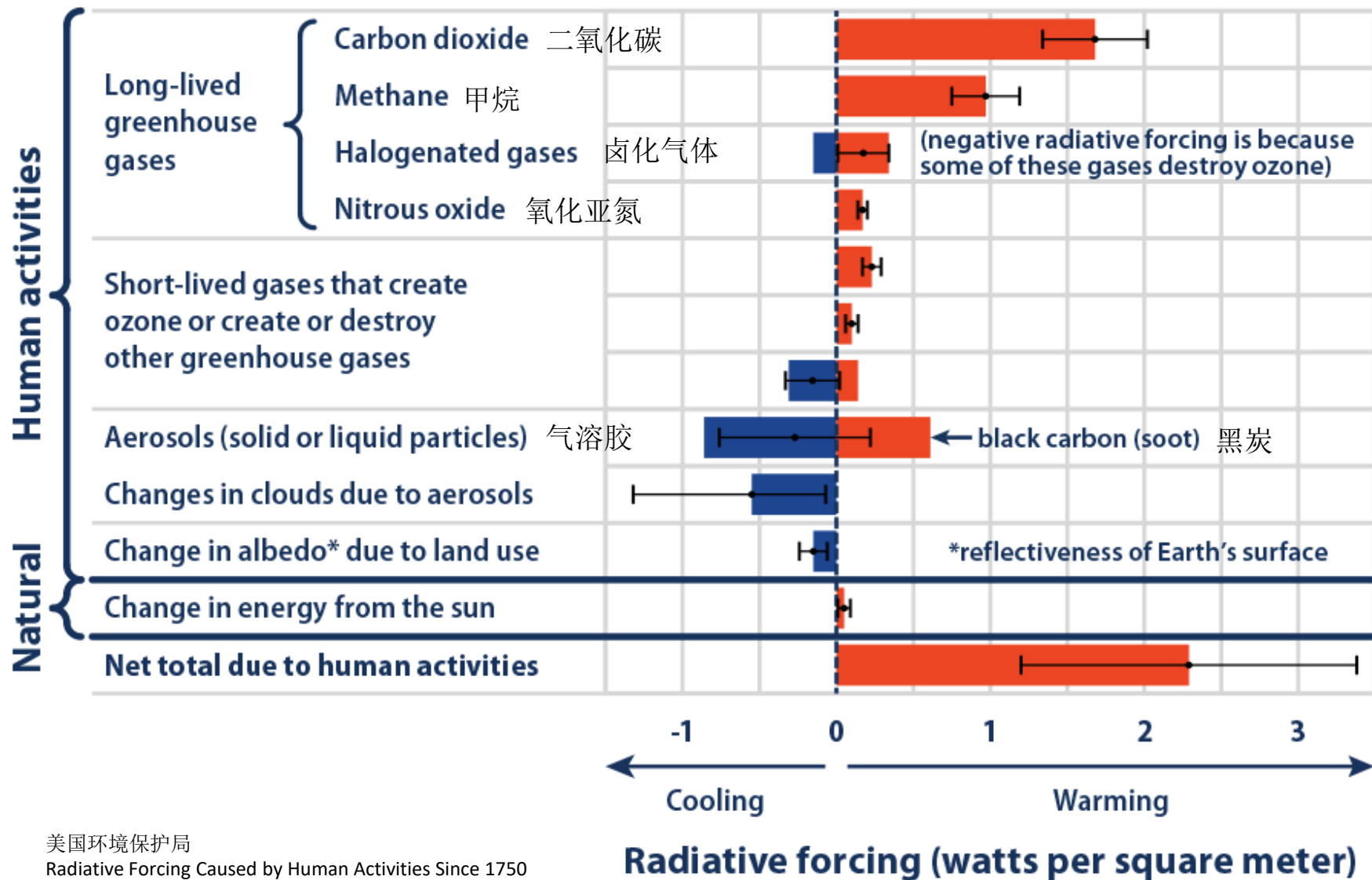


对流层顶

7-12km

地球表面

辐射强迫因子和辐射强迫 (Radiative Forcing)



辐射强迫的标准定义是大气中**某一成分**的改变所引起对流层顶净辐射通量的变化(以W/ m2 为单位)。

某一成分是指:

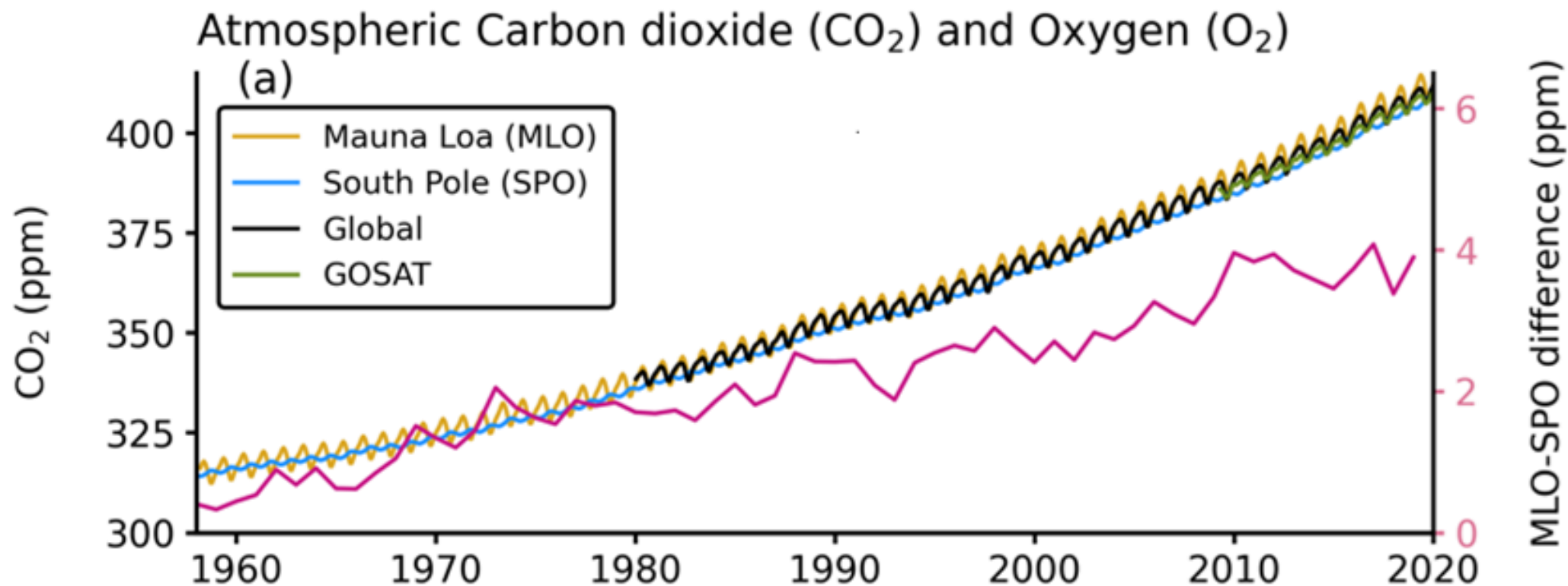
- 温室气体CO₂、CH₄、N₂O
- 臭氧
- 云
- 气溶胶 (黑碳)

全球增温潜势（Global Warming Potential）： 温室效应强弱的指标

1990年IPCC将GWP定义为瞬间释放1kg温室气体在一段时间内产生的辐射强迫对应于1kgCO₂在同等时间内产生的辐射强迫的比值。

Name	Formula	Lifetime(yr)	GWP-100 AR5	GWP-100 AR6
Carbon dioxide	CO ₂	Variable	1	1
Methane	CH ₄	11.8	28	27.9
Nitrous oxide	N ₂ O	109	265	273

大气中CO₂的变化趋势



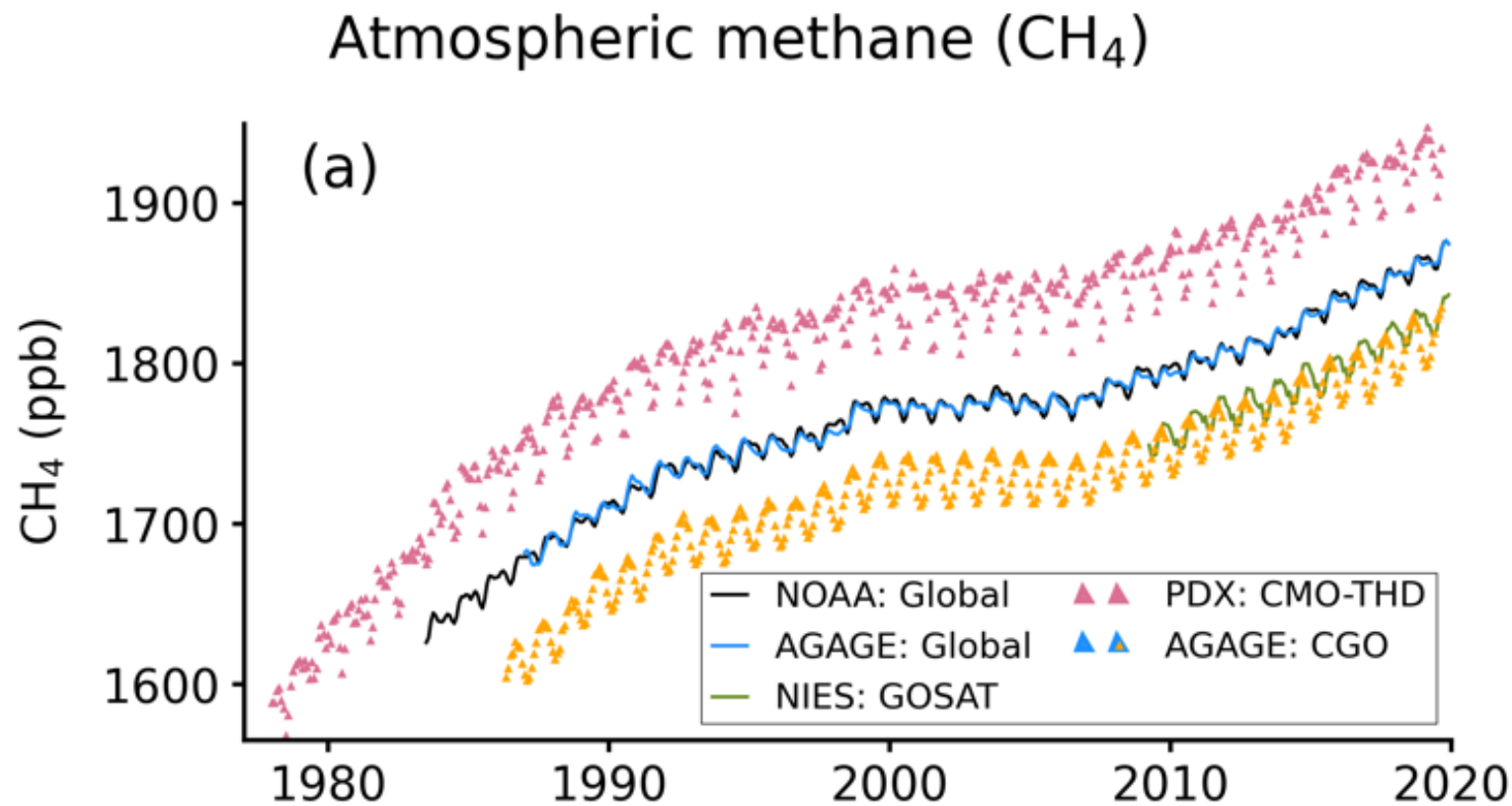
December 2021: 416.87 ppm

IPCC, 2021

2019年中国大气CO₂平均值 411.4±0.2 ppm (中国温室气体公报, 2020)



大气中CH₄的变化趋势



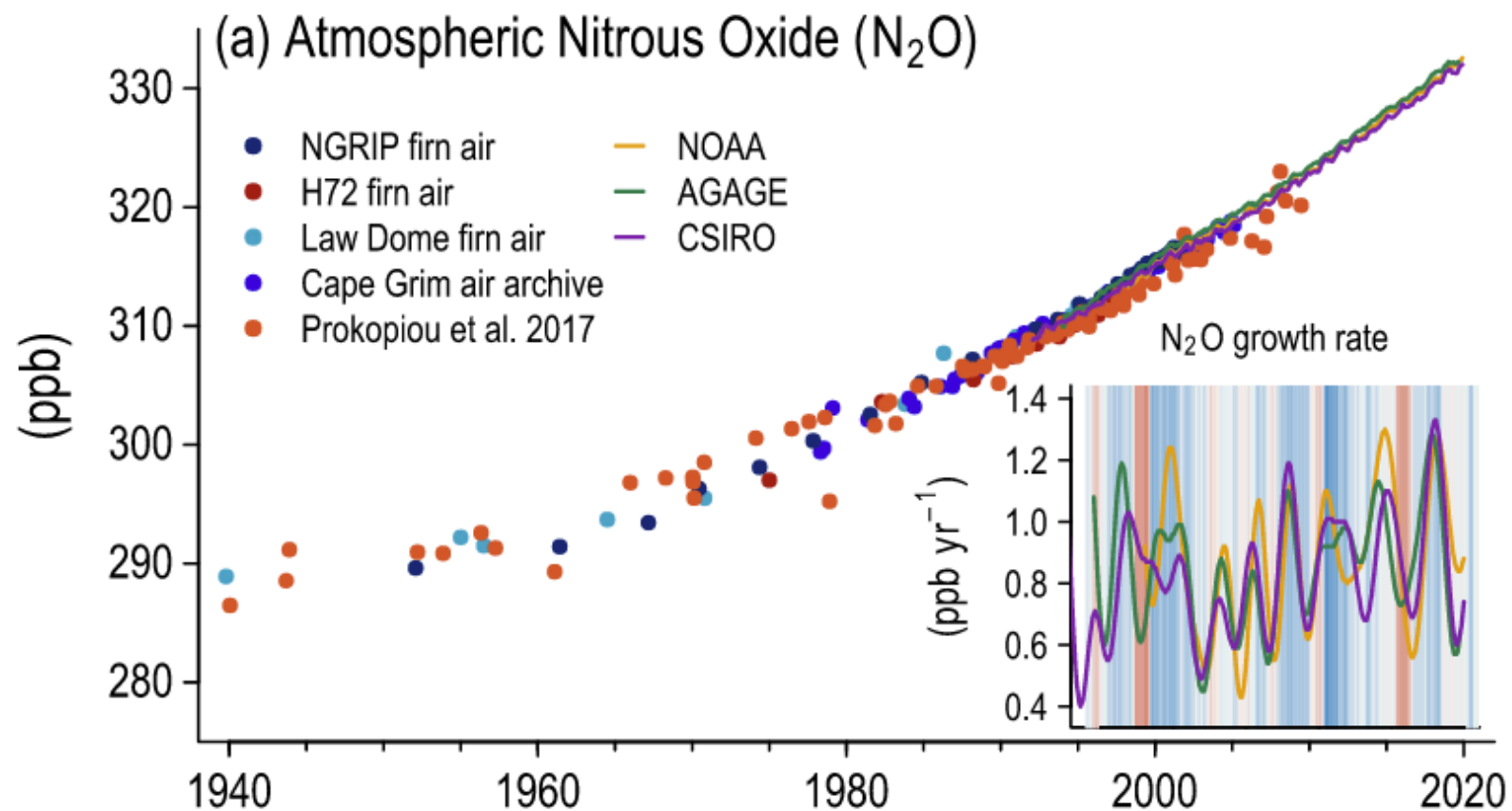
November 2021: 1909.3 ppb

IPCC, 2021

2019年中国大气CH₄平均值 1931±0.3 ppb (中国温室气体公报, 2020)



大气中N₂O的变化趋势



November 2021: 334.8 ppb IPCC, 2021

2019年中国大气N₂O平均值 332.6±0.1ppb (中国温室气体公报, 2020)



吸收光谱技术 (Absorption Spectroscopy)



$$\alpha \propto \frac{I}{I_0}$$

$$\alpha \propto n * l$$

Where

I/I_0 – transmitted light intensity 透光率

α – absorption 吸光量 (function of temperature, pressure)

n – number density of molecules 气体密度 (concentration)

l – path length 光程

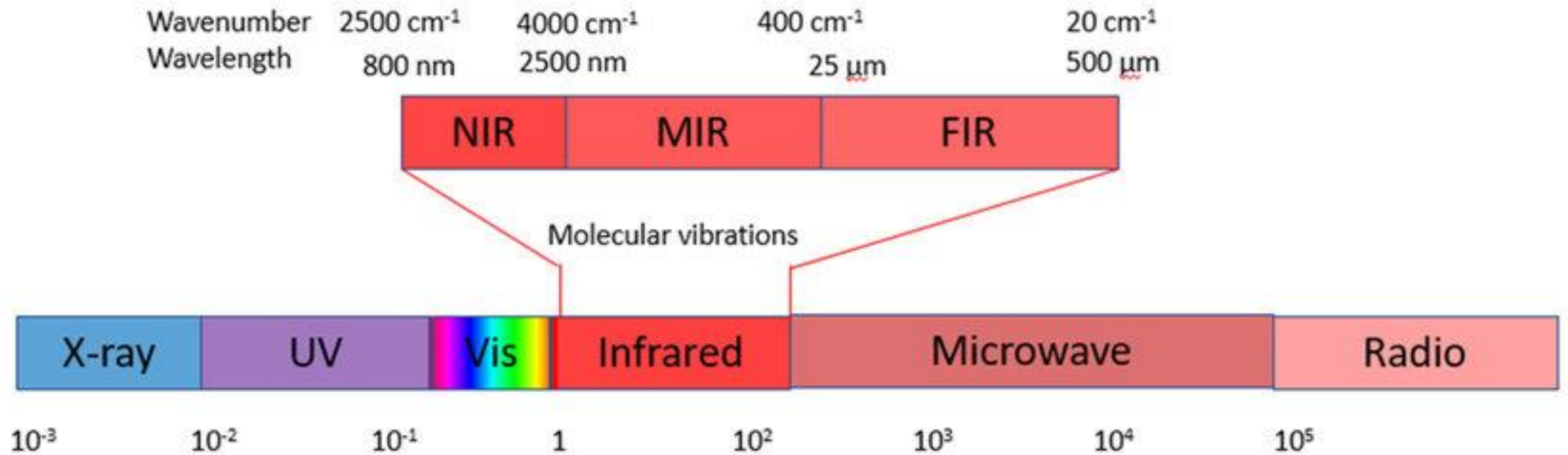
吸收光谱技术 (Absorption Spectroscopy)

- 比尔-兰伯特定律 (Beer Lambert Law)

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

A	Absorbance (吸光率)
I_0	Incident light (初始光源强度)
I	Transmitted light (透射后光强)
ϵ	Molar absorptivity (气体摩尔吸光系数)
l	Pathlength (光程)
c	Analyte concentration (分析浓度)

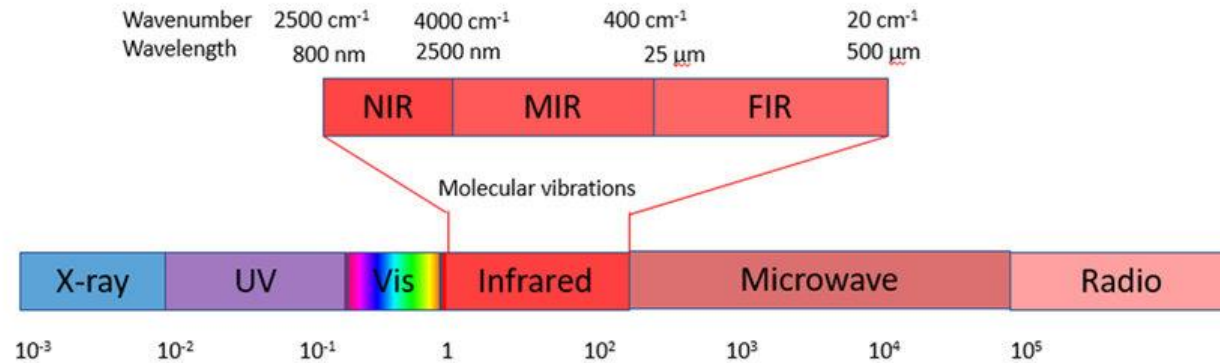
近红外Near Infrared NIR、中红外mid-infrared MIR



Fox G. The brewing industry and the opportunities for real-time quality analysis using infrared spectroscopy[J]. Applied Sciences, 2020, 10(2): 616.



CO₂、H₂O和痕量气体如CH₄、N₂O的测量光源选择



典型的非色散红外气体分析仪

- CO₂: 4.26μm=4260nm (位于**中红外MIR**)
- H₂O: 2.59μm=2590nm (位于**中红外MIR**)

LI-7810、LI-7815、LI-7820红外气体分析仪

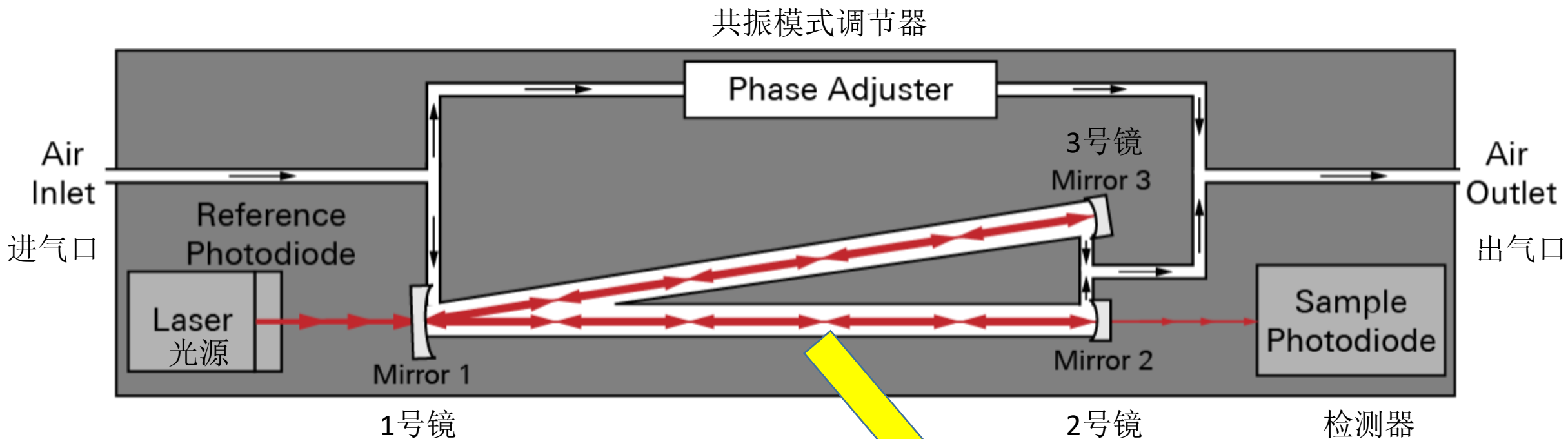
- CH₄: 1651nm (位于**近红外NIR**)
- CO₂: 1610nm (位于**近红外NIR**)
- N₂O: 2121nm (位于**近红外NIR**)

光反馈-腔增强吸收光谱技术

Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy

光反馈 + 腔增强

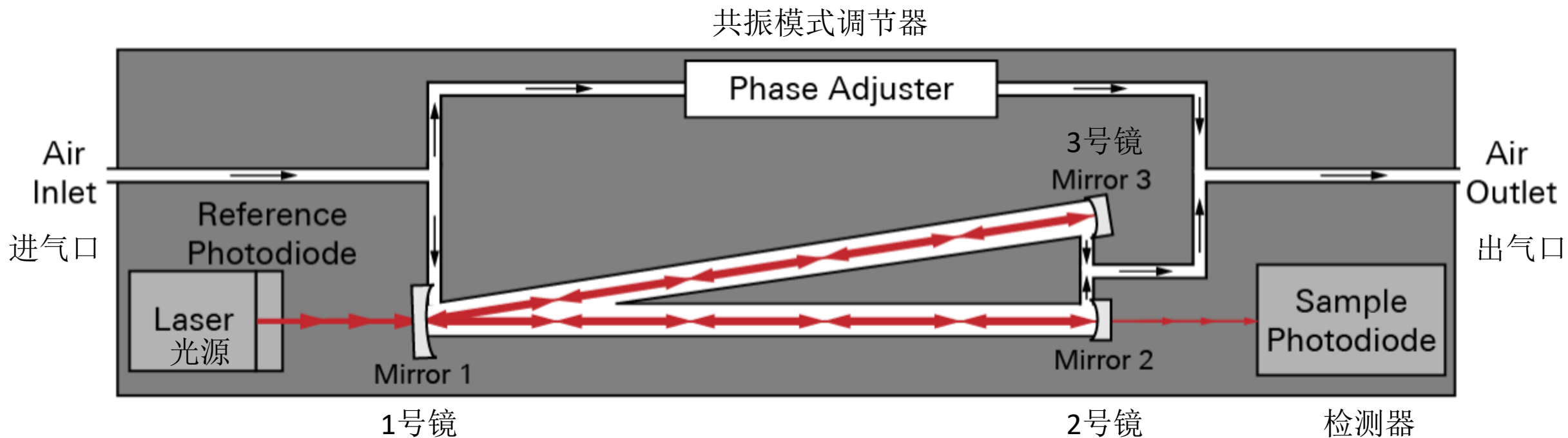
腔增强技术——V形激光反射腔（V-Shape Cavity）



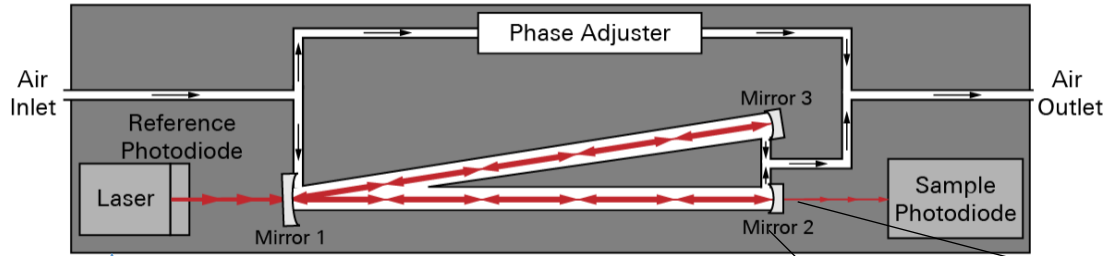
高精细腔（High Finesse Optical Cavities）的镜面反射率R能够达到**0.99999**，因此能显著延长测量光程至**几公里**远。

高精细腔体积：**6.41 cm³**

V形激光反射腔 (V-Shape Cavity)

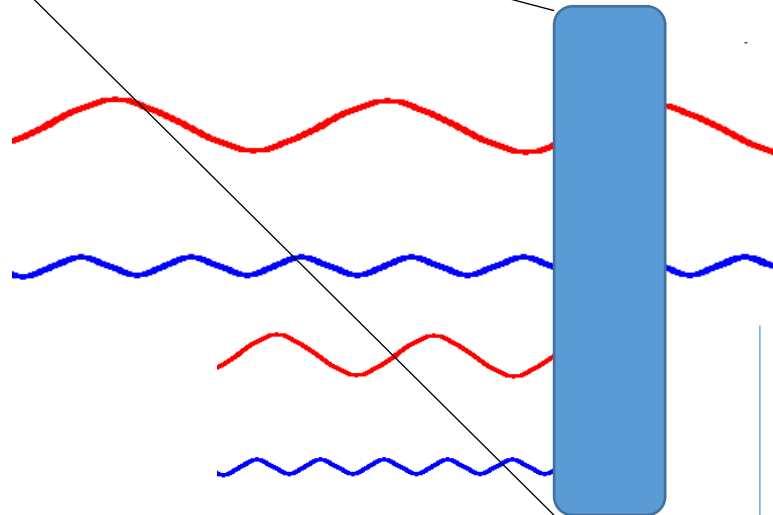


2号镜的“光反馈（Optical Feedback）”功能



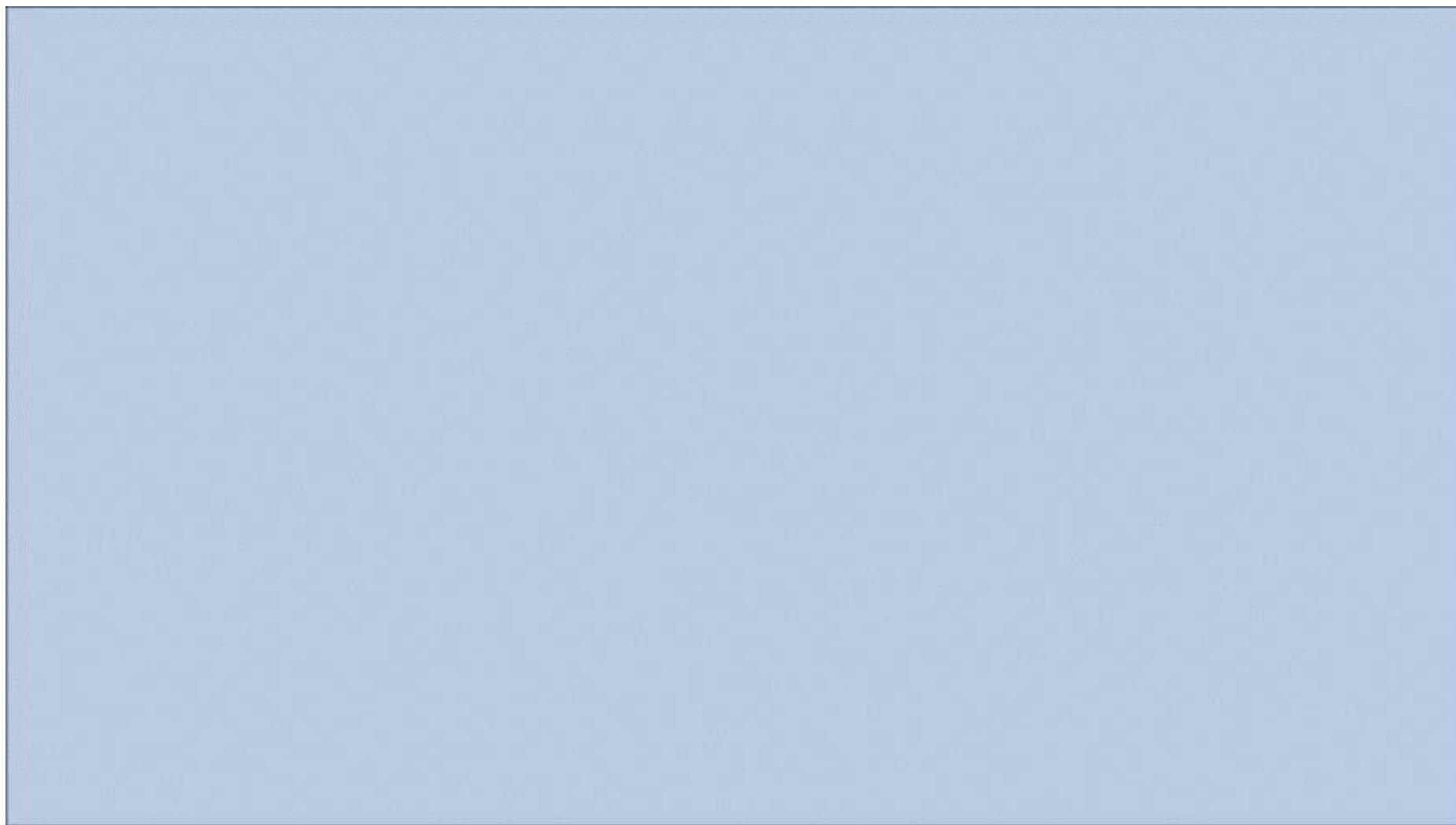
- 驻波
- 随机波

光反馈（Optical Feedback）



- 反射：反射激光信号，增加光程
- 透射：允许已经形成谐振模式的激光通过，并将该谐振模式告诉激光发生器

驻波 (A Standing Wave) 视频

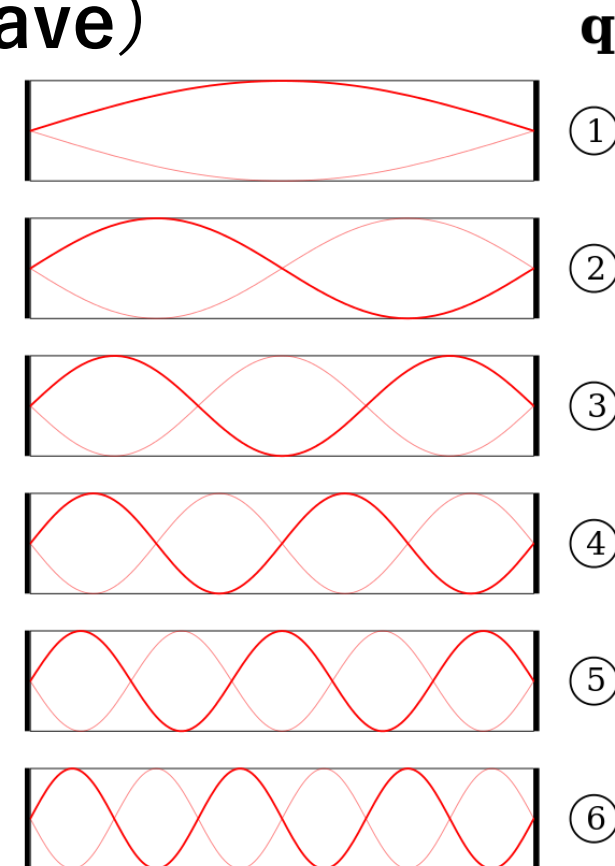
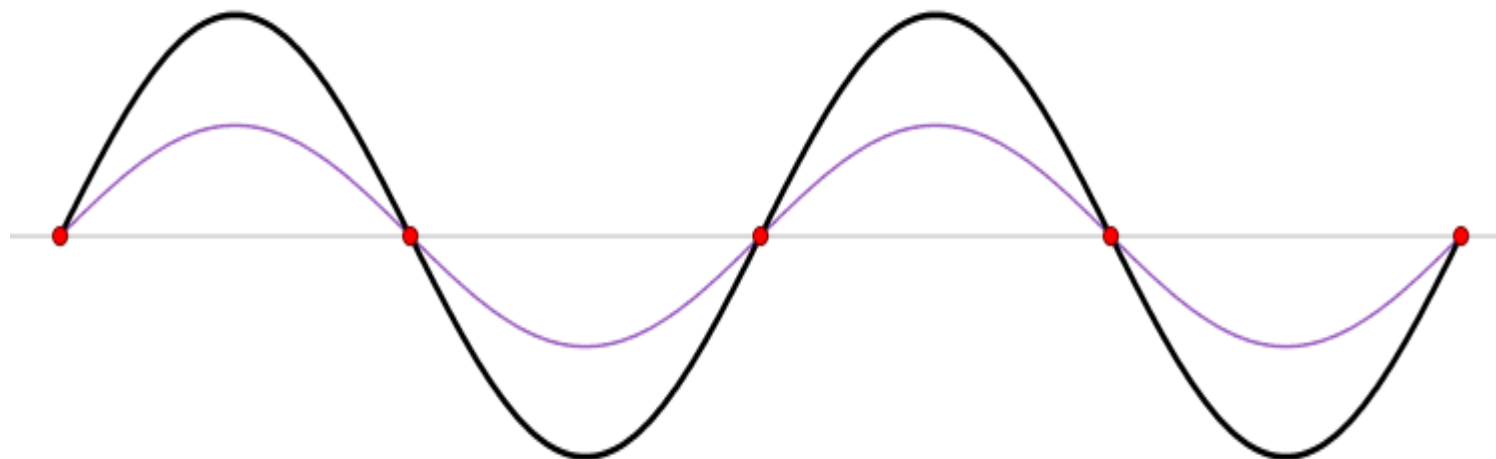
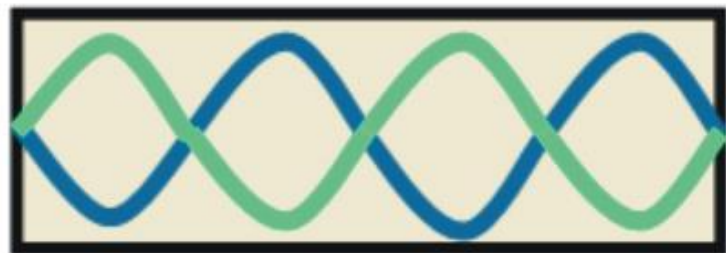


绳子驻波 国立台中教育大学



谐振模式——

驻波 (A Standing Wave)、随机波 (A Random Wave)



6种谐振频率

By Twisp - Own work, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=3663587>

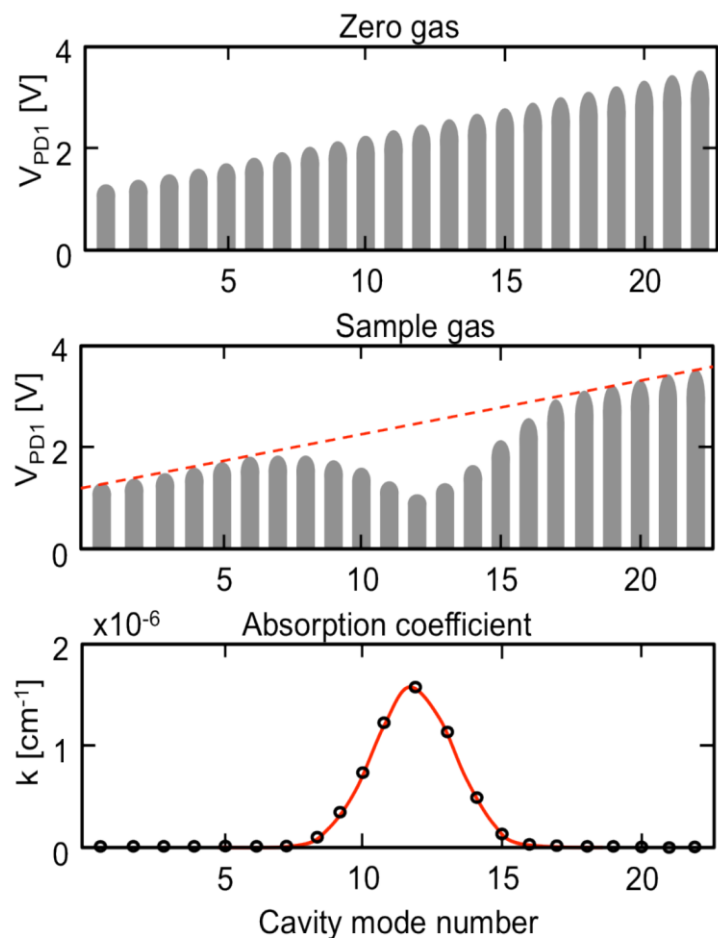


驻波形成的谐振模式 (Resonant Modes)

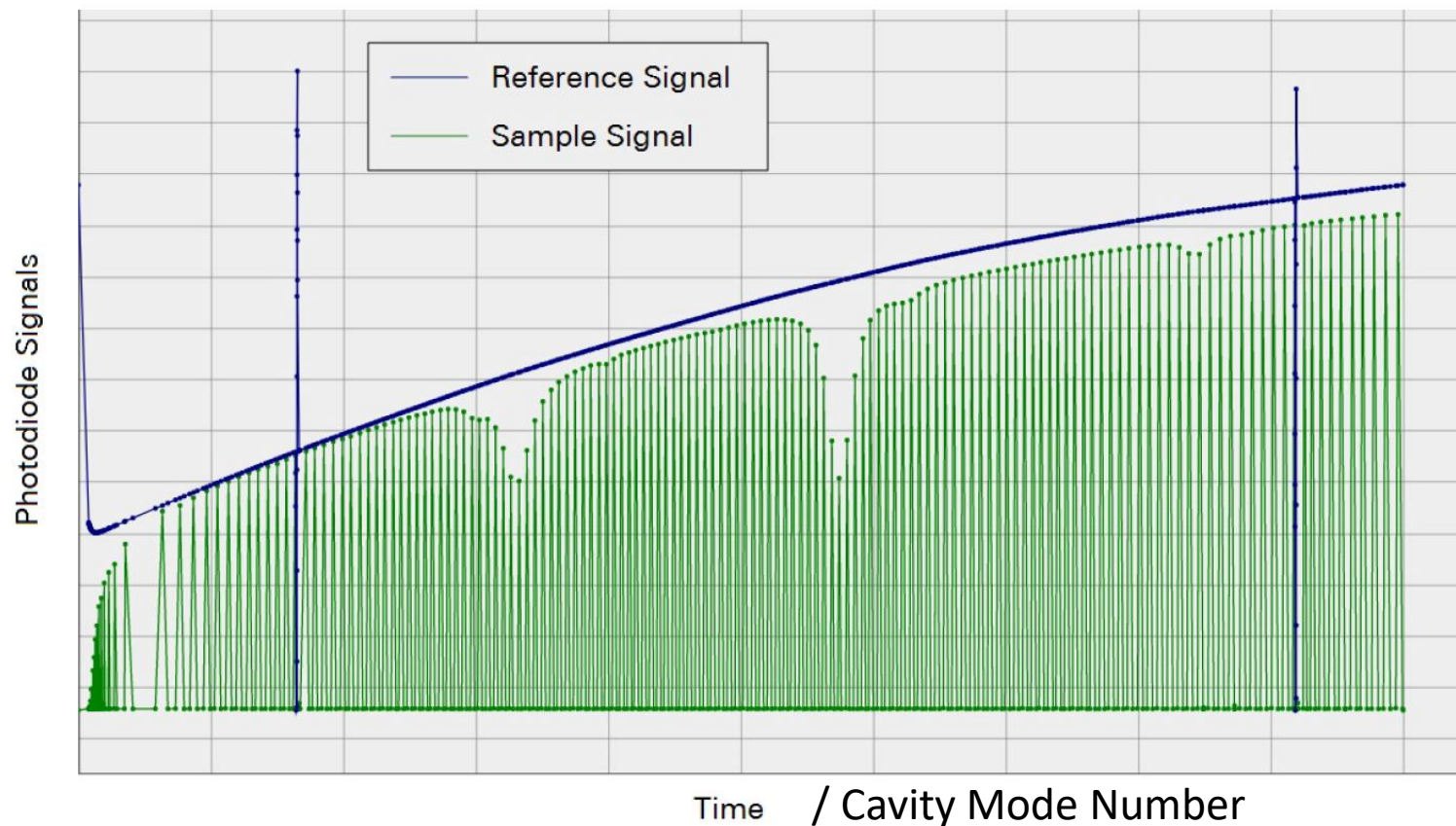
反馈给激光光源——光反馈

- 并不是激光发出的任何能量都能形成驻波，一些无法形成驻波的能量会逐渐在高精细腔中耗散。
- 虽然激光波长很窄，当滤除掉无法形成驻波的能量后，激光光源的线宽能进一步收窄。
- 已经形成驻波的激光，会在反馈给激光光源后进一步增强驻波振幅，从而加强与待测气体分子间的相互作用，提高信号强度。

一次激光过程



谐振频率



Green – transmission through the cavity

Blue – Reference laser power

LI-COR的全新温室气体测量平台



- LI-7810($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$)/LI-7815($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$)
LI-7820($\text{N}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$)
- 光反馈一腔增强激光吸收光谱 (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, OF-CEAS)
- 高精度、超便携设计满足多种应用场景

LI-COR全新温室气体分析仪主要技术参数

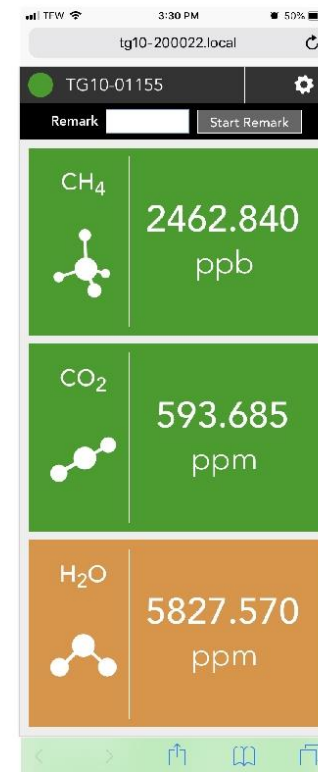
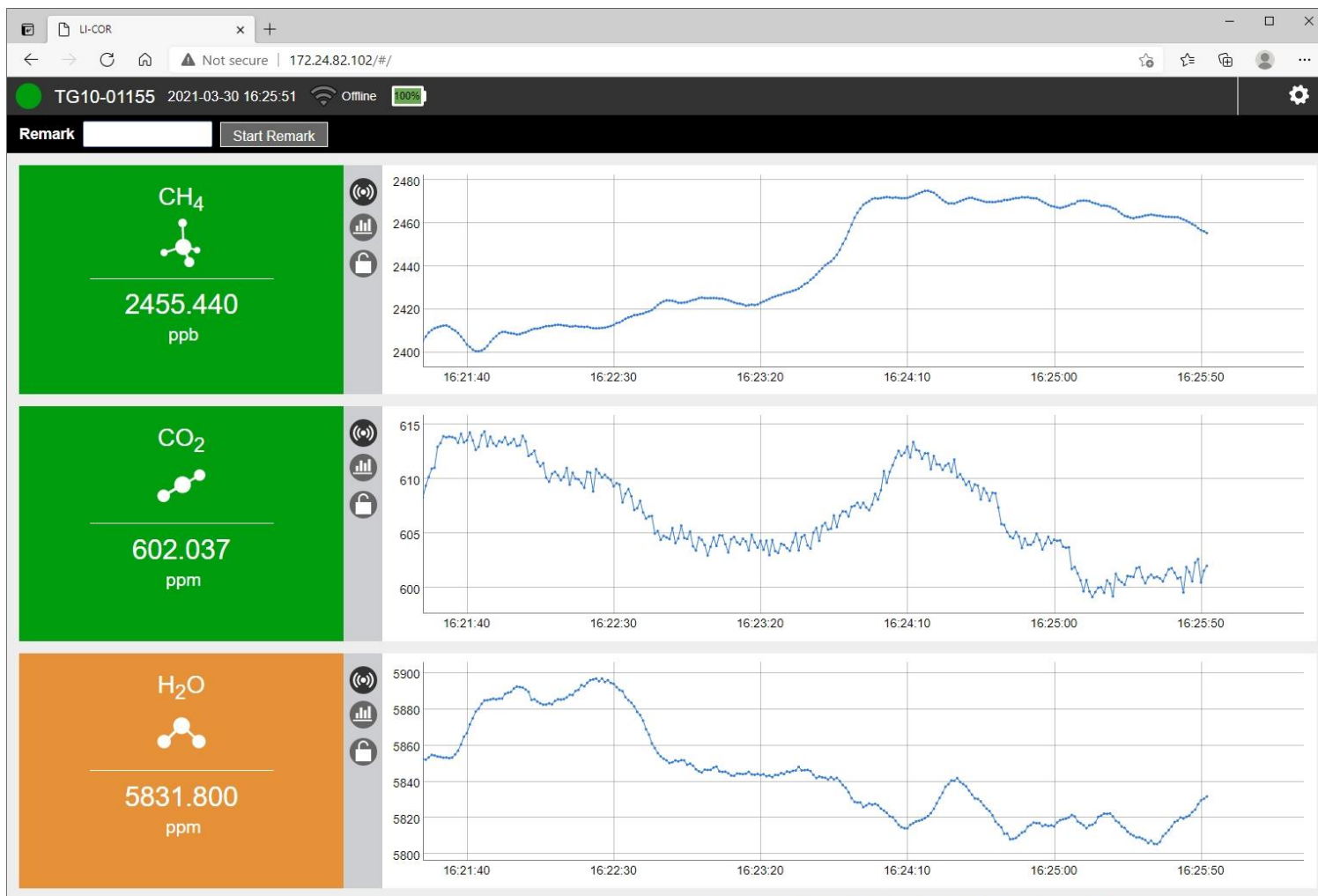
	LI-7810	LI-7815	LI-7820
气体种类	CH ₄ / CO ₂ / H ₂ O	CO ₂ / H ₂ O	N ₂ O / H ₂ O
高精度气体	CH ₄	CO ₂	N ₂ O
浓度范围	0-100 ppm	0-10000 ppm	0-100ppm
精度(1σ 5 s 平均)	0.25 ppb @ 2 ppm	0.04 ppm @ 400 ppm	0.2 ppb @ 330 ppb
24h 漂移	< 1 ppb	< 0.2 ppm	< 1 ppb
响应时间T ₁₀ -T ₉₀	<2s	<2s	<2s
功耗(稳定运行)	22 W @ 25 °C	22 W @ 25 °C	22 W @ 25 °C
工作温度	-25 ~ 45 °C	-25 ~ 45 °C	-25 ~ 45 °C
重量(包括电池)	10.5 kg	10.5 kg	10.5 kg

进一步了解请访问力高泰官网 <https://www.ecotek.com.cn>

LI-COR全新温室气体分析仪主要特点

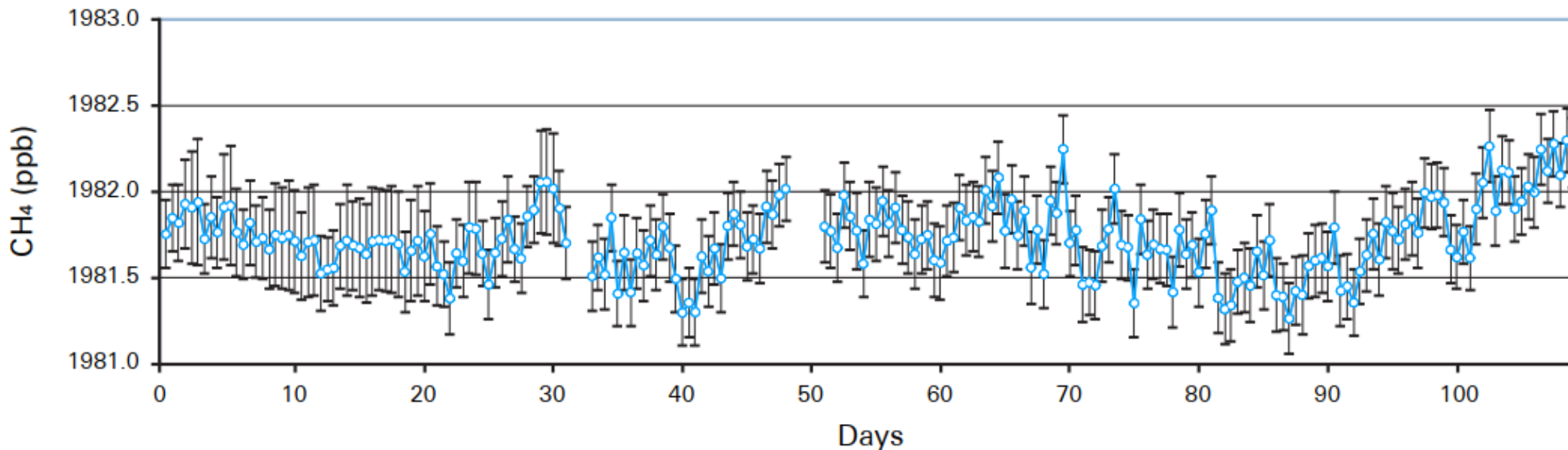


基于Web的操控软件， 无需安装App



LI-7810长期户外运行稳定性测试

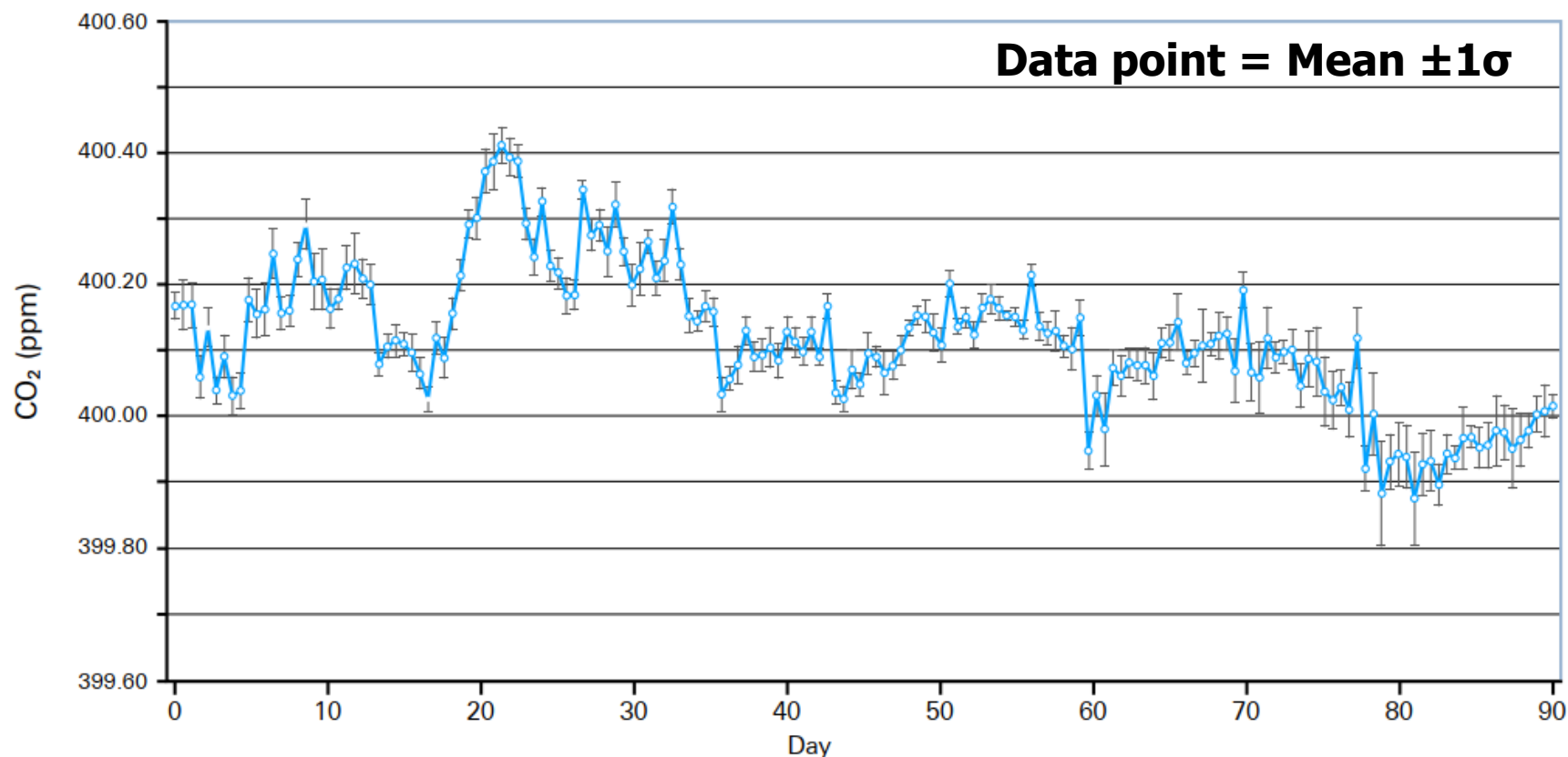
LI-7810 Long-Term Outdoor CH₄ Stability



- 林肯户外监测点；每隔12 h 连续测量10 min 标气 (2 ppm CH₄和 400 ppm CO₂ 的混合气体，空气为平衡气，标气准确度为 1%)
- 观测前使用标气冲刷10 min；其余时间测定空气；连续运行110天

LI-7815长期户外稳定性测试

LI-7815 Long-Term Outdoor CO₂ Stability

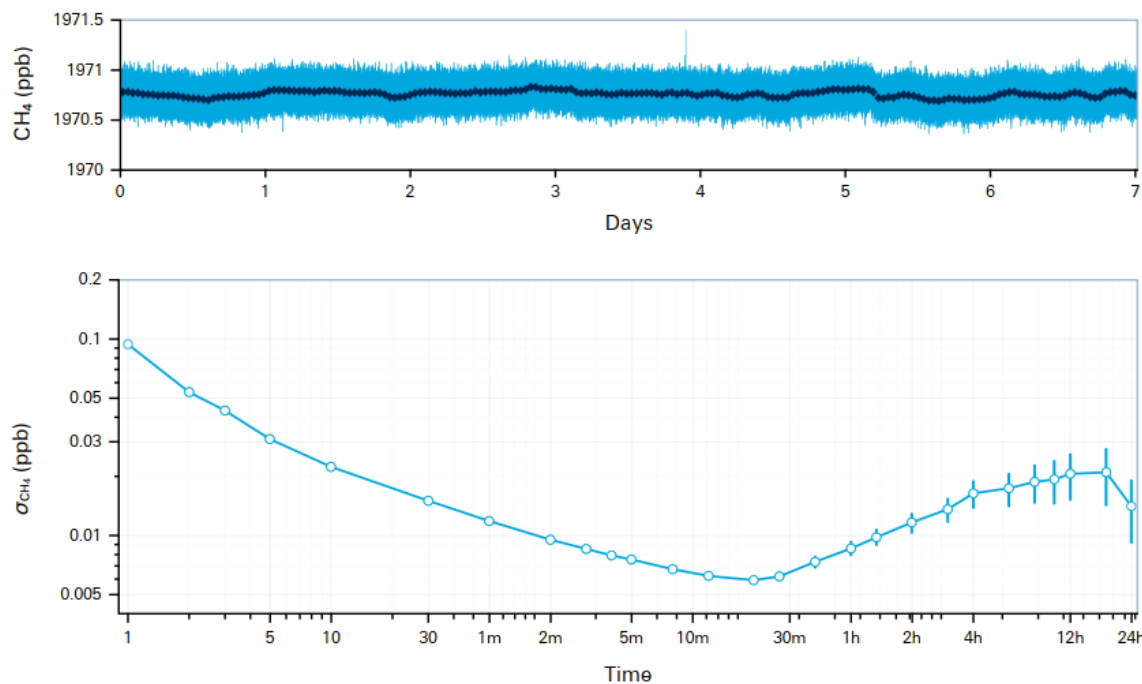


- 林肯户外监测点; 每隔12 h 连续测量10 min 标气 (2 ppm CH₄和 400 ppm CO₂的混合气体, 空气为平衡气, 标气准确度为1%)
- 观测前使用标气冲刷10 min; 其余时间测定空气了连续运行90天

LI-7810/7815 准确度测试

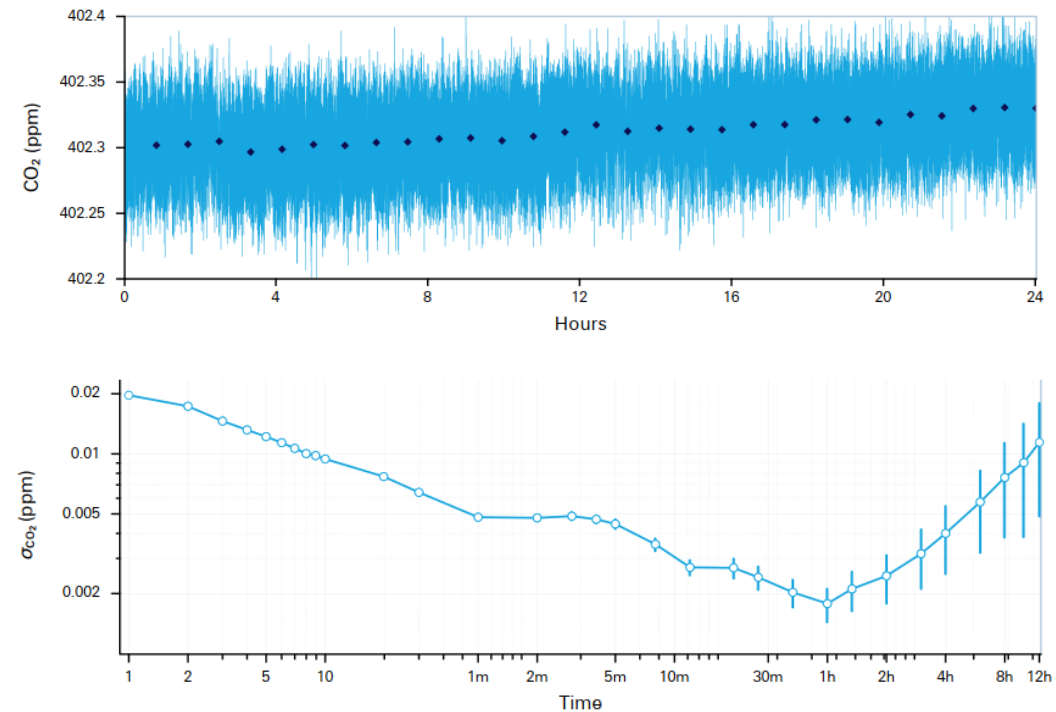
蓝线-1s 读值
黑线-50 min 平均

LI-7810 7-Day CH₄ Precision with Allan Deviation Plot



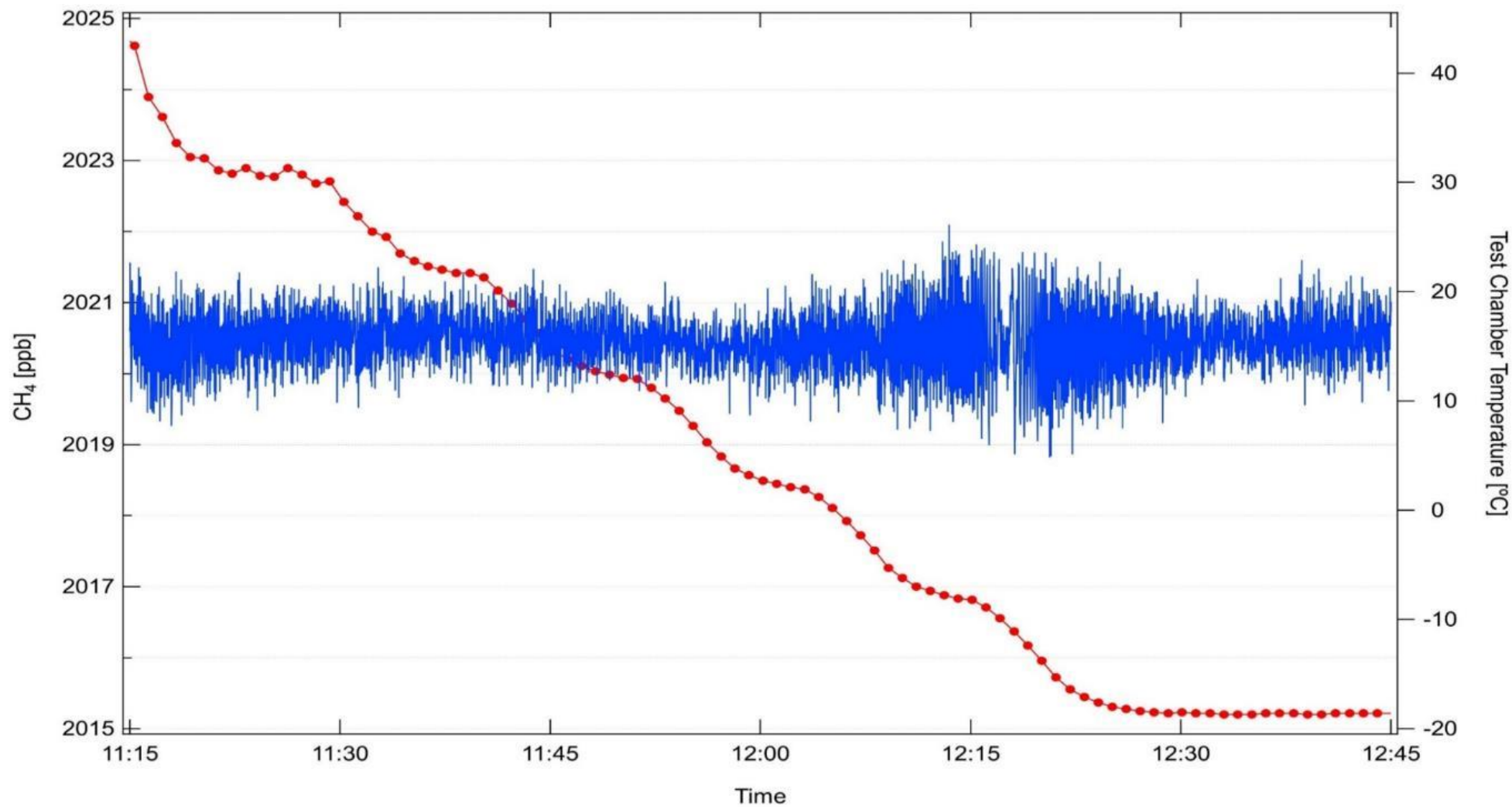
1970.7 ppb CH₄ 和 387.5 ppm CO₂ 混合气体

LI-7815 24-Hour CO₂ Precision with Allan Deviation Plot



402.3 ppm CO₂ 混合气体

LI-7810系列温室气体分析仪能在-25°C至45°C工作

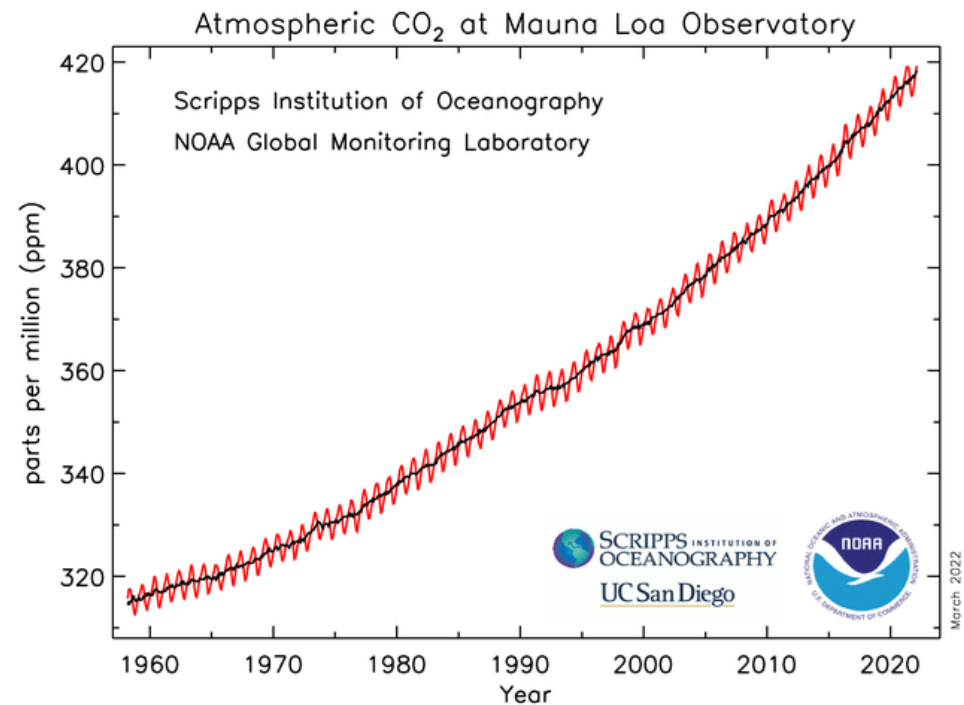


应用领域

- 大气本底监测
- 城市温室气体排放监测
- 移动式温室气体监测
- 泄露排放(如输气管道)
- 气象学相关方面的科学研究
- 土壤温室气体通量测量
- 湿地/水体温室气体通量测量
- $p\text{CO}_2/p\text{CH}_4$

大气本底监测

- 大气本底监测：是指为了获取全球性和区域性大气组成本底浓度值的监测工作及与此相联系的各项科学研究活动
- 主要监测气体物质(CO_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 同位素的监测、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 、 O_3 、氟氯化合物)、气溶胶、降雨化学组成、太阳辐射、常规气象监测(不同级别站点的监测内容略有差异)



Keeling curve

大气本底监测

- 大气本底监测站：由世界气象组织在全球布设，分为全球大气本底站和区域大气本底站。在全球基准大气本底条件下开展包括温室气体、大气臭氧、气溶胶、太阳辐射、气象和边界层气象、降水化学等多个方面的观测
- 中国大陆共有1个全球大气本底站(青海瓦里关)，6个区域大气本底站(北京上甸子、浙江临安、黑龙江火凤山、新疆阿克达拉、云南香格里拉、湖北金沙)

LI-COR痕量气体分析仪通过ICOS标准评估

	CH ₄			
	Spec	ATC	unit	Status
Field CMR (average on min sd)	-	0.14	ppb	-
Minute CMR (1 σ)	<1	0.06	ppb	Pass
Hourly CMR (1 σ)	<0.5	0.06	ppb	Pass
Minute CMR MaxDrift (peak to peak)	<2	0.30	ppb	Pass
Hourly CMR MaxDrift (peak to peak)	<1.5	0.17	ppb	Pass
LTR-1 (1σ, 10 min avr raw data)	<0.5	0.32	ppb	Pass
LTR-1 MaxDrift (peak to peak)	<2	0.95	ppb	Pass
LTR-2 (1σ, 10 min avr raw data)	<0.5	0.26	ppb	Pass
LTR-2 MaxDrift (peak to peak)	<2	0.82	ppb	Pass
LTR-3 (1σ, 10 min avr raw data)	<0.5	0.09	ppb	Pass
LTR-3 MaxDrift (peak to peak)	<2	0.28	ppb	Pass
LTR-4 (1σ, 10 min avr raw data)	<0.5	0.11	ppb	Pass
LTR-4 MaxDrift (peak to peak)	<2	0.32	ppb	Pass
STR (1 σ , 9 min avr raw data)	-	0.02	ppb	-
Atm. pressure sensitivity	-	NS	ppb/hPa	-
Temperature sensitivity	-	NS	ppb/°C	-
Max res from fit in cal range	-	0.1	ppb	-
Max res from fit in extended range	-	0.22	ppb	-
Max res from fit in extended range 2	-	0.009	%	-
Calibration drift trend	-	-3.7	ppb/month	-
Water vapor corr: max bias ATC	-	0.08	ppb	-
Water vapor corr: max bias Factory	-	1.32	ppb	-
Water vapor correction I1	-	-9.196e-04	-	-
Water vapor correction I2	-	3.212e-04	-	-



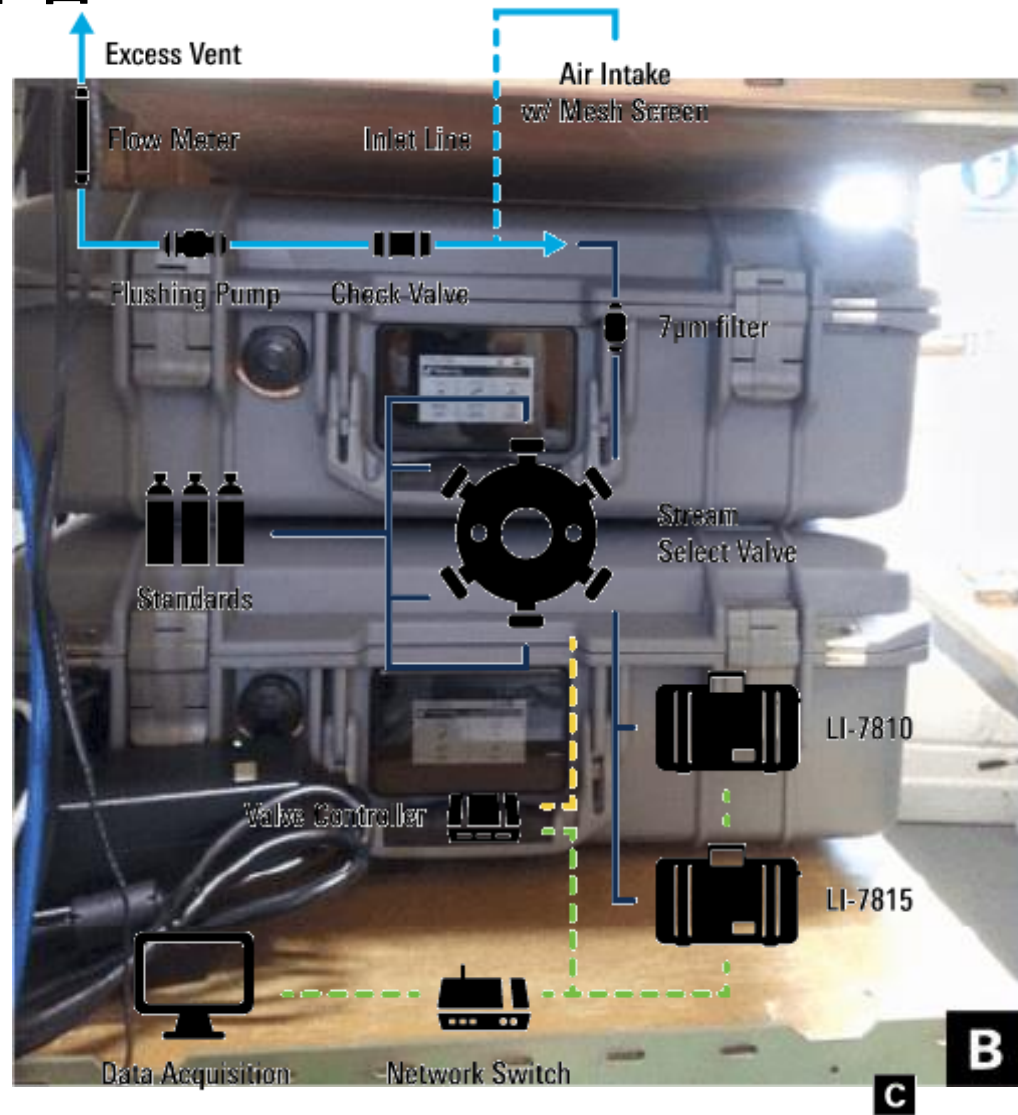
- ❑ 2020年6月, LI-7810和LI-7815通过欧洲综合碳观测系统(ICOS)标准评估
- ❑ 测试报告综合、系统评估了仪器15个方面的性能, 主要包括: 连续测量重复性评估、短期/长期测量重复性、温度敏感性等

在爱尔兰梅斯-黑德大气本底站的部署

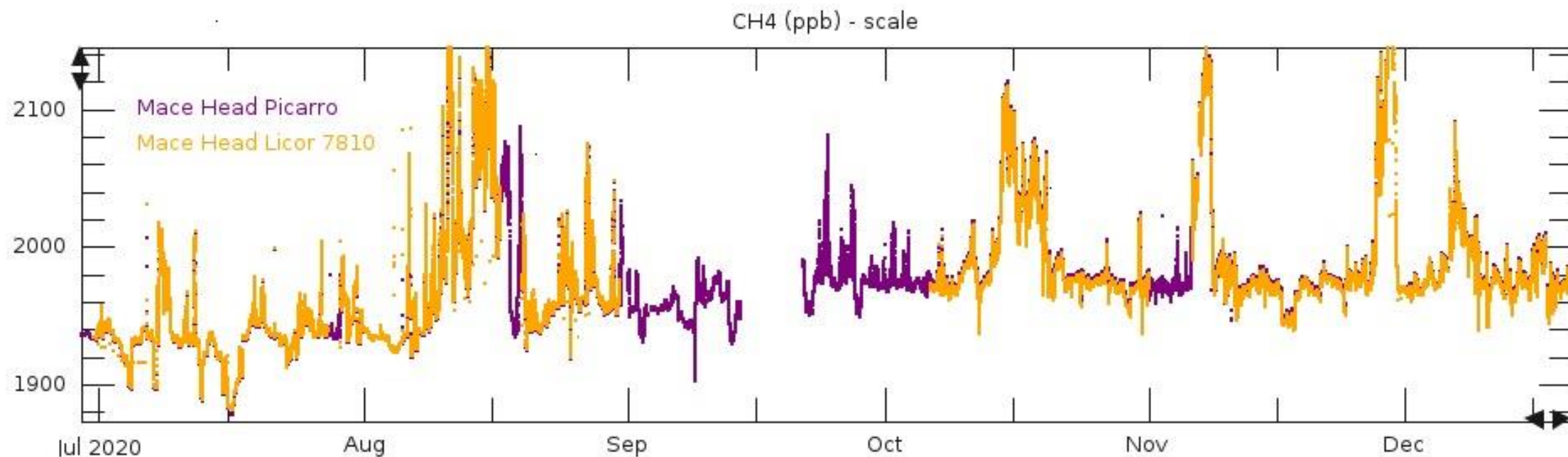


- 爱尔兰——梅斯黑德大气研究站
- 连续6个月监测
- 数据直接报告至WMO/GAW和ICOS

在爱尔兰梅斯-黑德大气本底站的部署

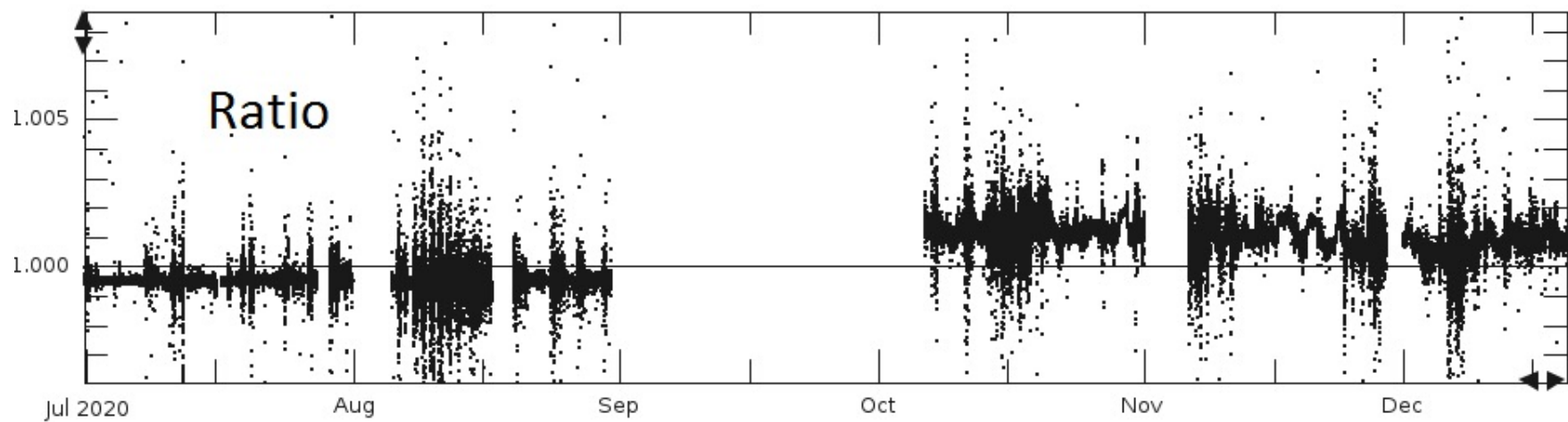
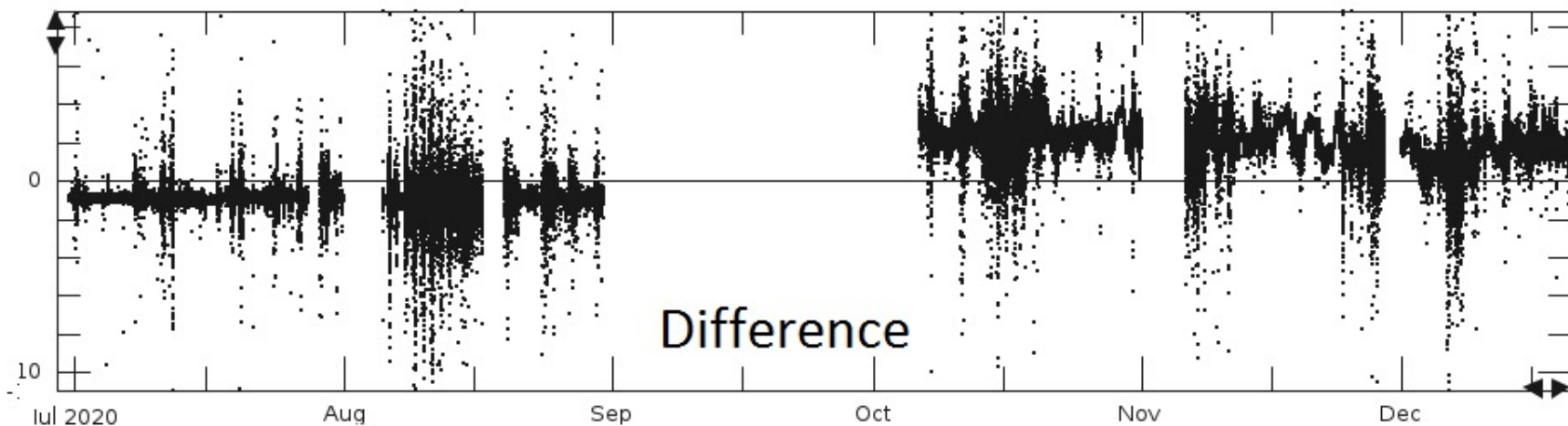


LI-7810与站内之前仪器的数据对比



- 使用GCWerks软件比较LI-COR LI-7810和Picarro G2401采集的环境CH₄数据

LI-7810与站内之前仪器的数据对比



- 使用GCWerks软件比较LI-7810和Picarro G2401采集的环境CH₄数据
- 在水分去除的情况下(ICOS要求)两台仪器测量CH₄浓度相差不超过1 ppb
- LI-7815也有同样优异的表现, 水分去除的情况下, 两台仪器测定CO₂浓度相差不超过0.1 ppm

LI-7810/7815符合WMO/GAW的测量要求



' Concerning measurement data, both instruments demonstrated that over the campaign, that with suitable calibration standards, protocols and a standard water removal regime, WMO GAW network inter-laboratory measurement compatibility goals can be achieved for ambient air sampling.'

- 测试结果表明，LI-7810/7815在长期、连续监测数据稳定性方面具有更高的可信度

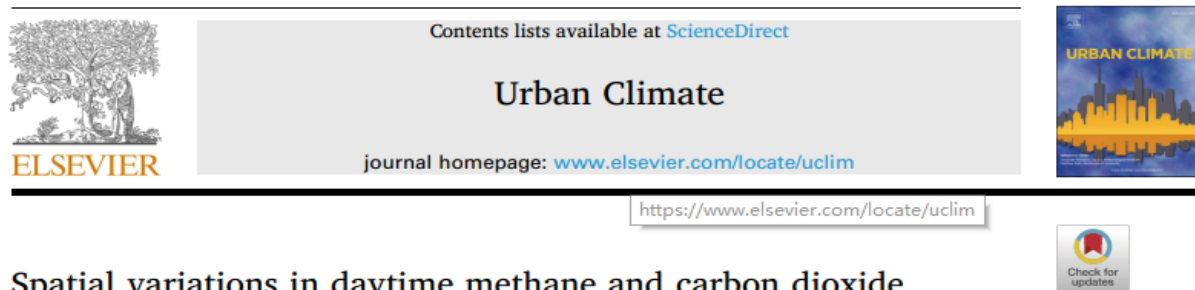
移动式测量

车载/机载/肩背式+痕量气体分析仪，自动连续监测指定区域的温室气体排放情况，发现温室气体排放热点区域



与涡度系统联合，寻找温室气体释放区

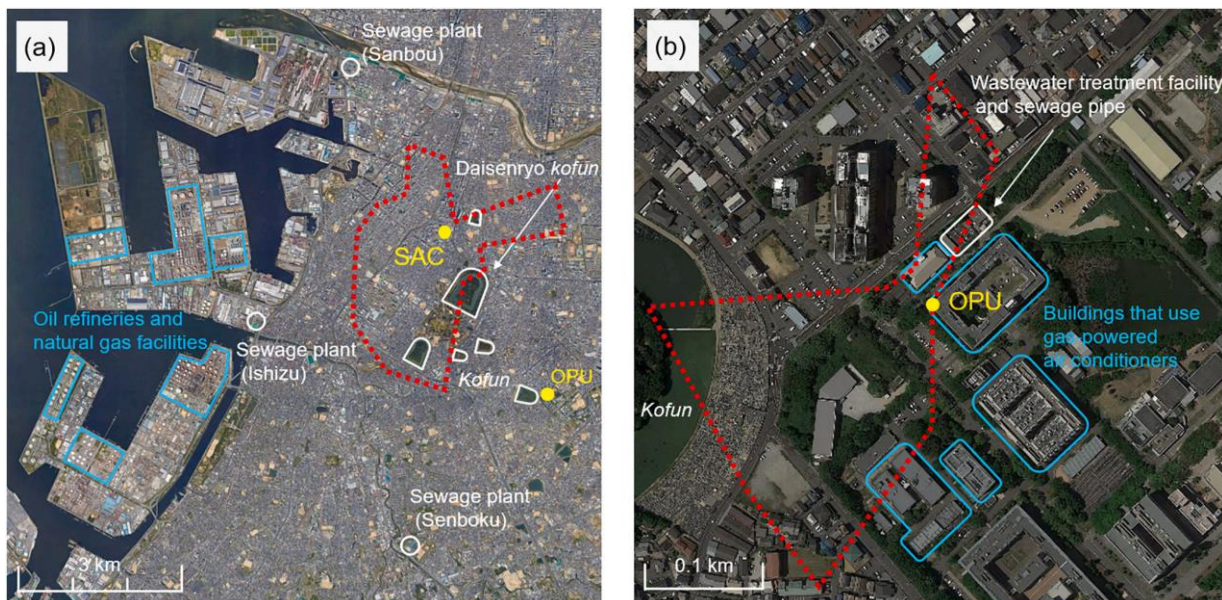
Urban Climate 36 (2021) 100798



Spatial variations in daytime methane and carbon dioxide emissions in two urban landscapes, Sakai, Japan

Tsugumi Takano, Masahito Ueyama*

Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University, 599-8531, Japan



- 基于涡度相关和移动测量相结合方法，研究日本坂井市两个不同土地利用类型区域内CH₄和CO₂排放

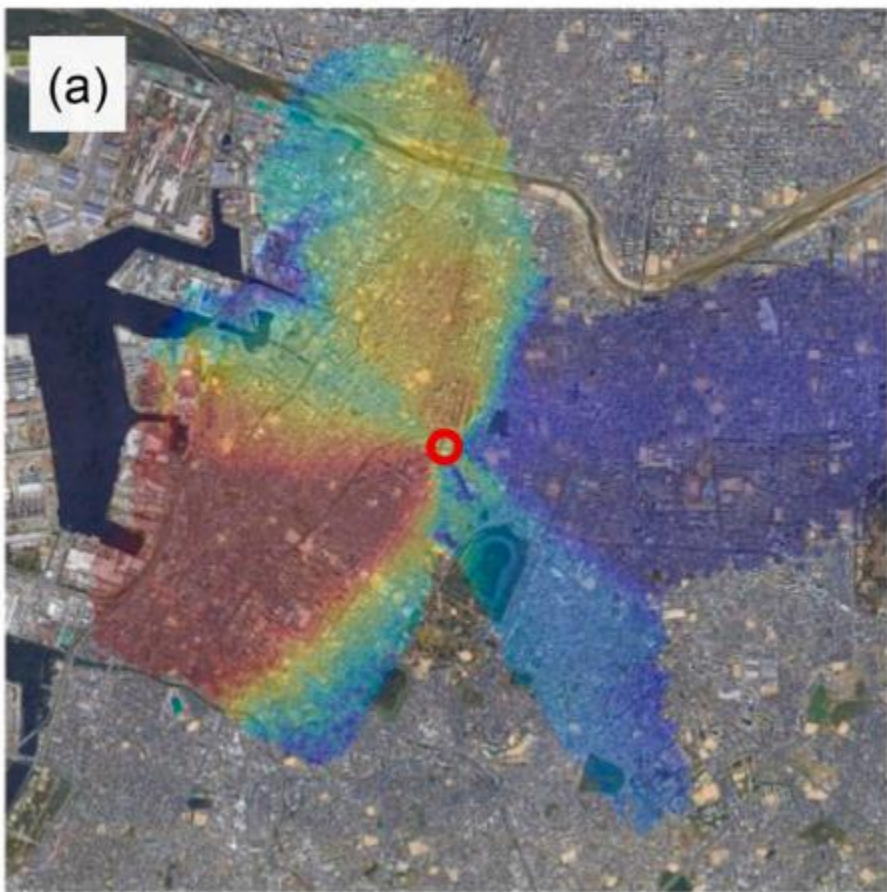
- 对准确理解城市地区的CH₄和CO₂排放具有重要意义

红色虚线内为80%通量来源区域

白色圆圈为预估的CH₄生物来源

蓝色区域为预估的CH₄非生物来源

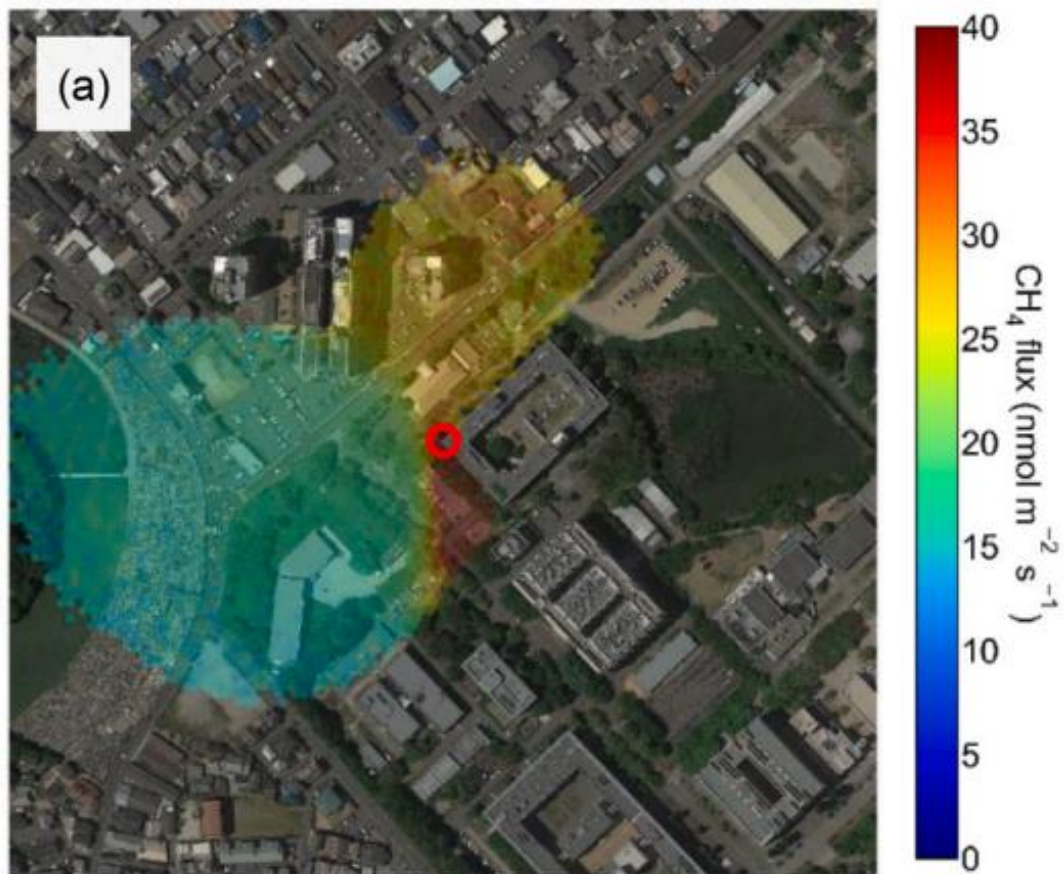
移动式监测——城市温室气体排放监测



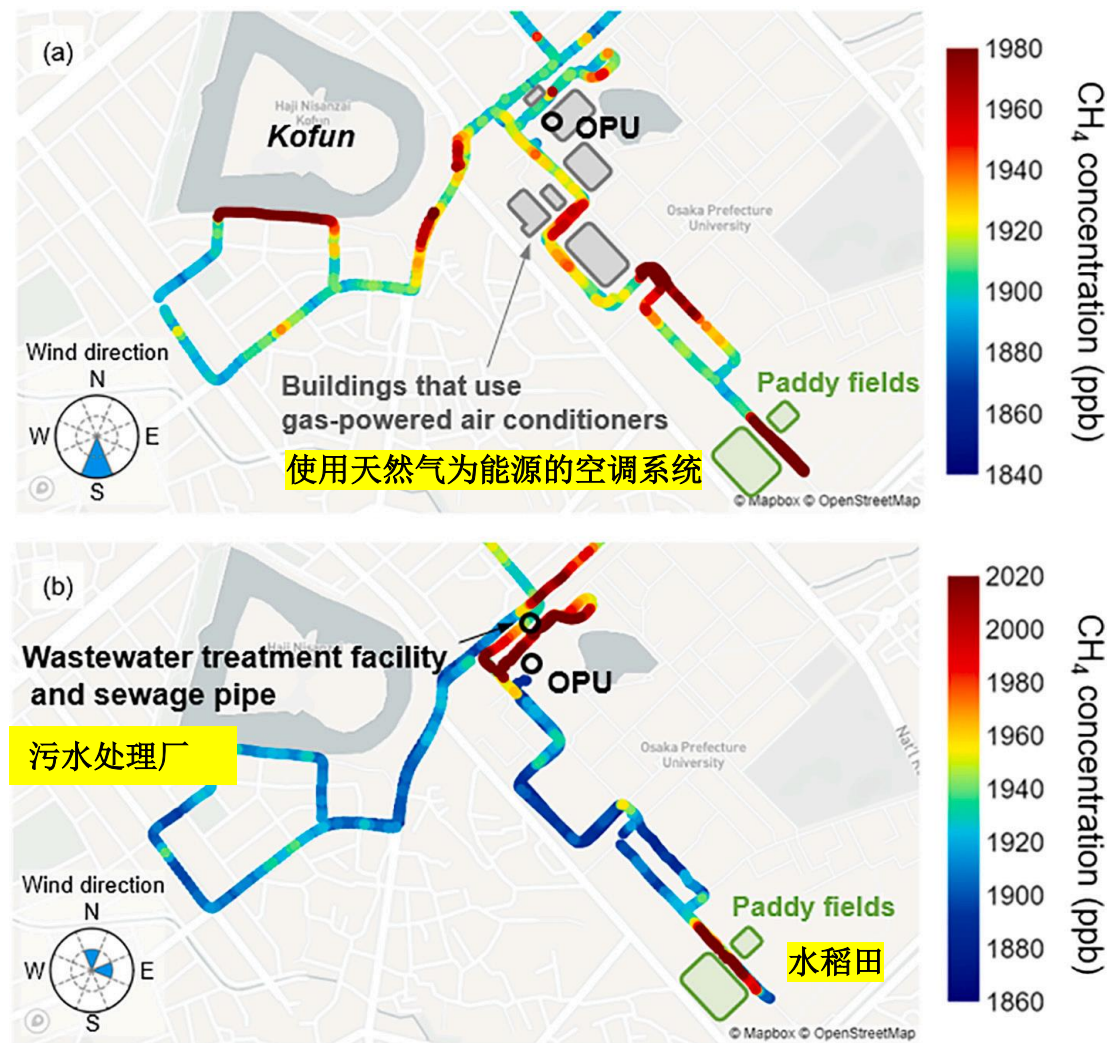
- 市中心2019年4-9月通量数据Footprint分析高CH₄通量排放区域在通量塔西侧



移动式监测——城市温室气体排放监测



大阪府立大学2019年4-5月通量数据Footprint分析高CH₄通量排放区域在通量塔北侧



移动式监测——城市温室气体排放监测

https://doi.org/10.5194/acp-2020-966
 Preprint. Discussion started: 12 October 2020
 © Author(s) 2020. CC BY 4.0 License.



Observed decreases in on-road CO₂ concentrations in Beijing during COVID-19

Di Liu¹, Wanqi Sun², Ning Zeng^{3,4}, Pengfei Han^{1*}, Bo Yao^{2,*}, Zhiqiang Liu¹, Pucui Wang⁵, Ke Zheng¹, Han Mei¹, Qixiang Cai¹

5

¹Laboratory of Numerical Modeling for Atmospheric Sciences & Geophysical Fluid Dynamics, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences

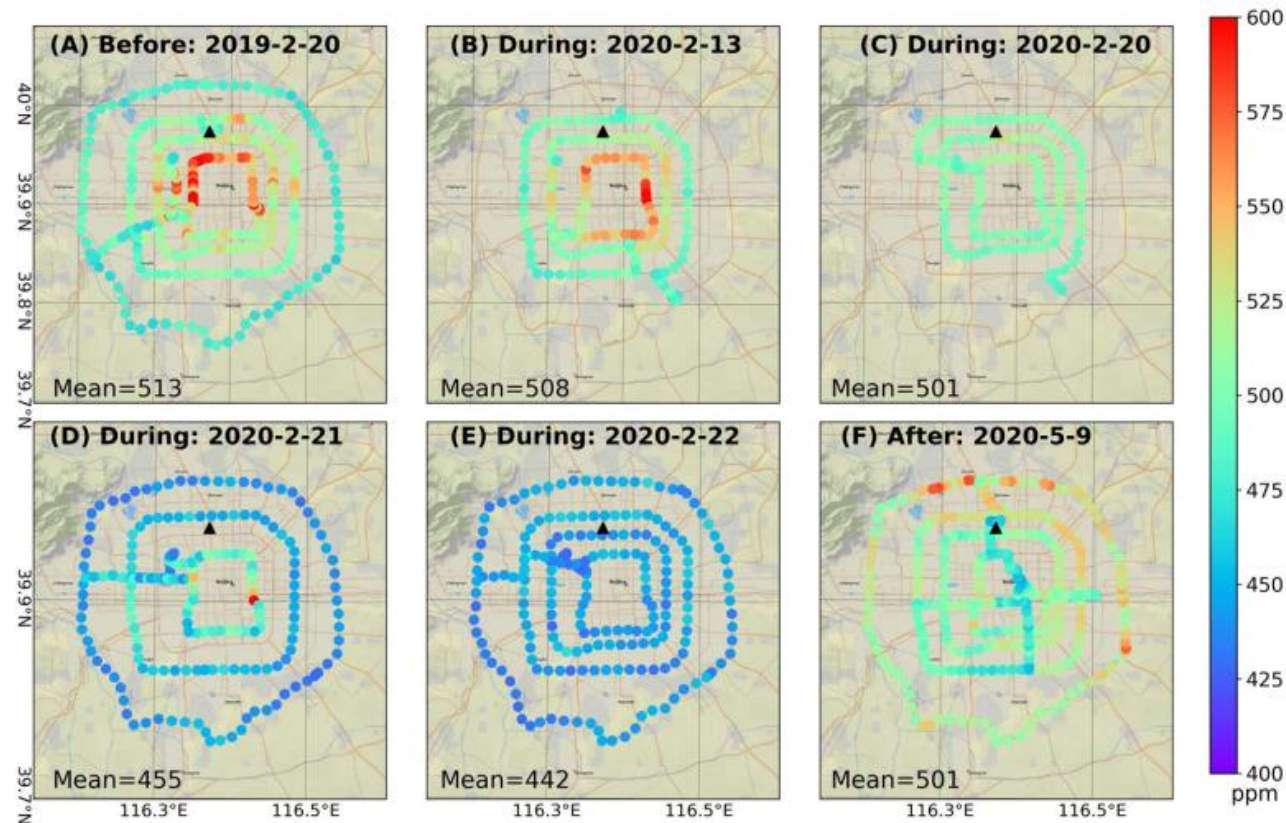
²Meteorological Observation Centre, China Meteorological Administration, Beijing, China

³Department of Atmospheric and Oceanic Science, University of Maryland, USA

10 ⁴Earth System Science Interdisciplinary Center, University of Maryland, USA

Table 2. Instrument parameters of six on-road observations

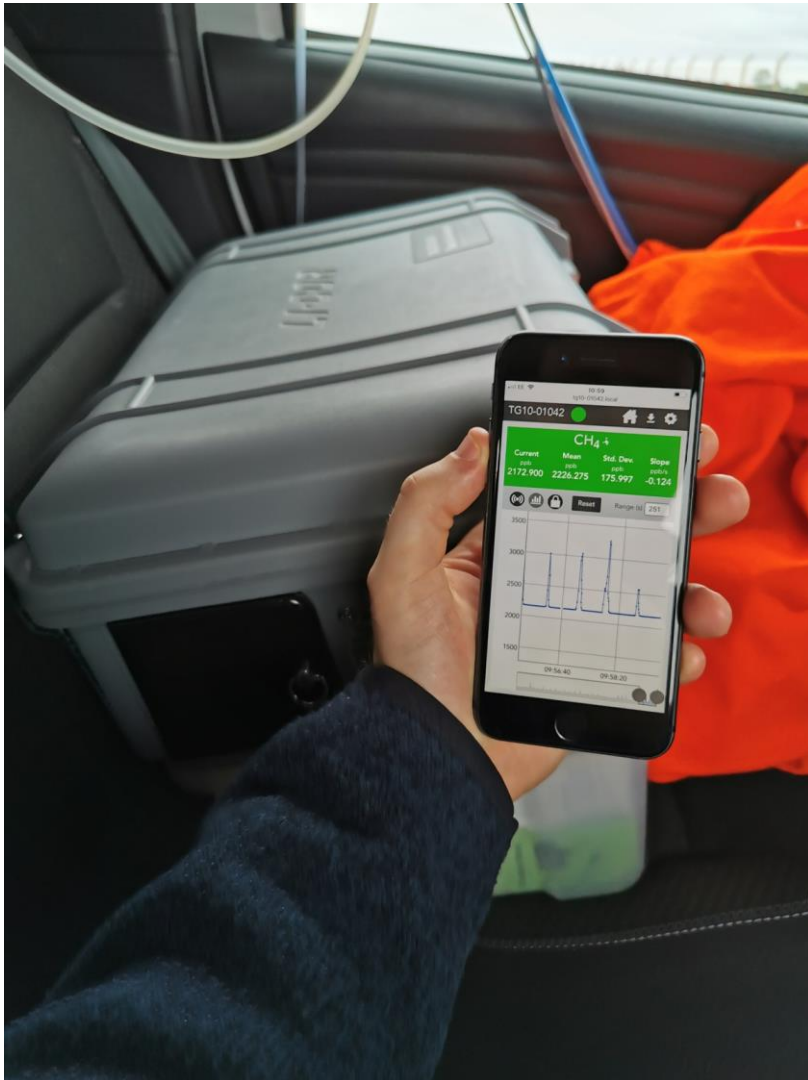
Label	Date	Instrument	Precision	Temporal resolution (original->processed)
BC	2019-2-20	Picarro G2401	0.1 ppm	2 seconds -> 1 minute
DC	2020-2-13	LI-COR LI-7810	±3.5 ppm (for 1 second); improved into 1 ppm for 1 minute	1 second -> 1 minute
	2020-2-20	LI-COR LI-7810		
	2020-2-22	LI-COR LI-7810		
AC	2020-5-9	Low-cost Sensor (K30)	±5 ppm	2 seconds -> 1 minute



- 中国气象局；疫情期间北京环路CO₂浓度监测，与2019年相比整体呈现下降趋势

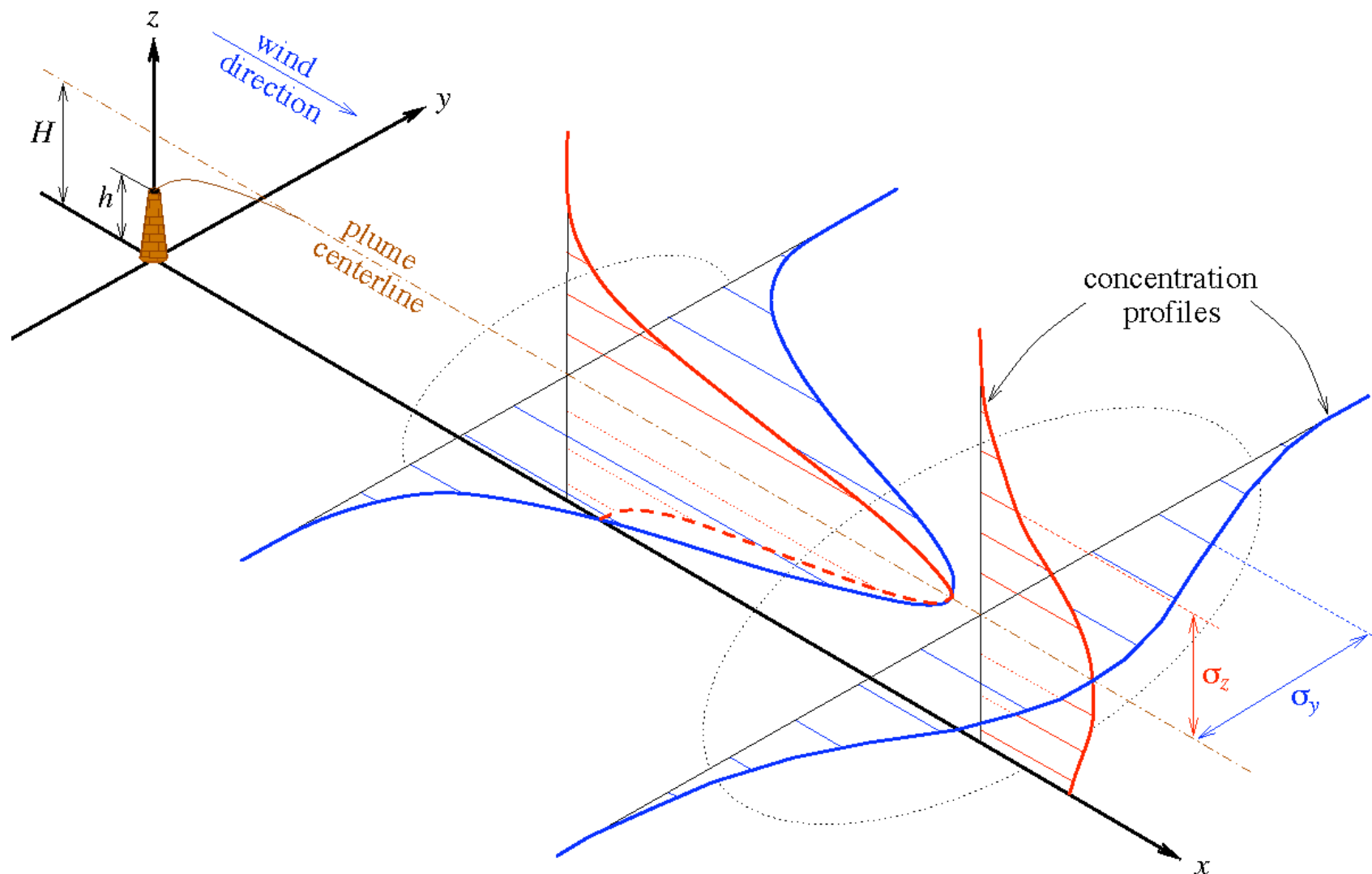


移动式监测——城市温室气体泄露定位研究



- 基于英国国家物理实验室和伦敦大学控制释放的设施(Controlled Release Facility)模拟CH₄泄漏场景

使用逆向扩散模型US EPA OTM33A查找泄露源

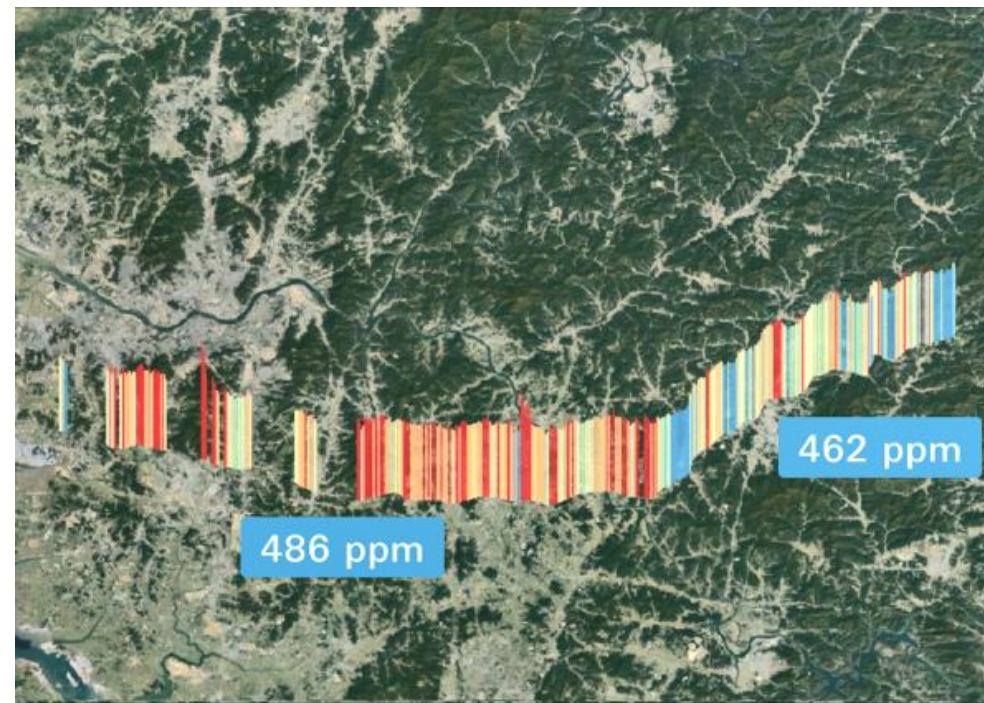


US EPA OTM33A

Emission rate quantification – Inverse dispersion modelling (逆向扩散模型)

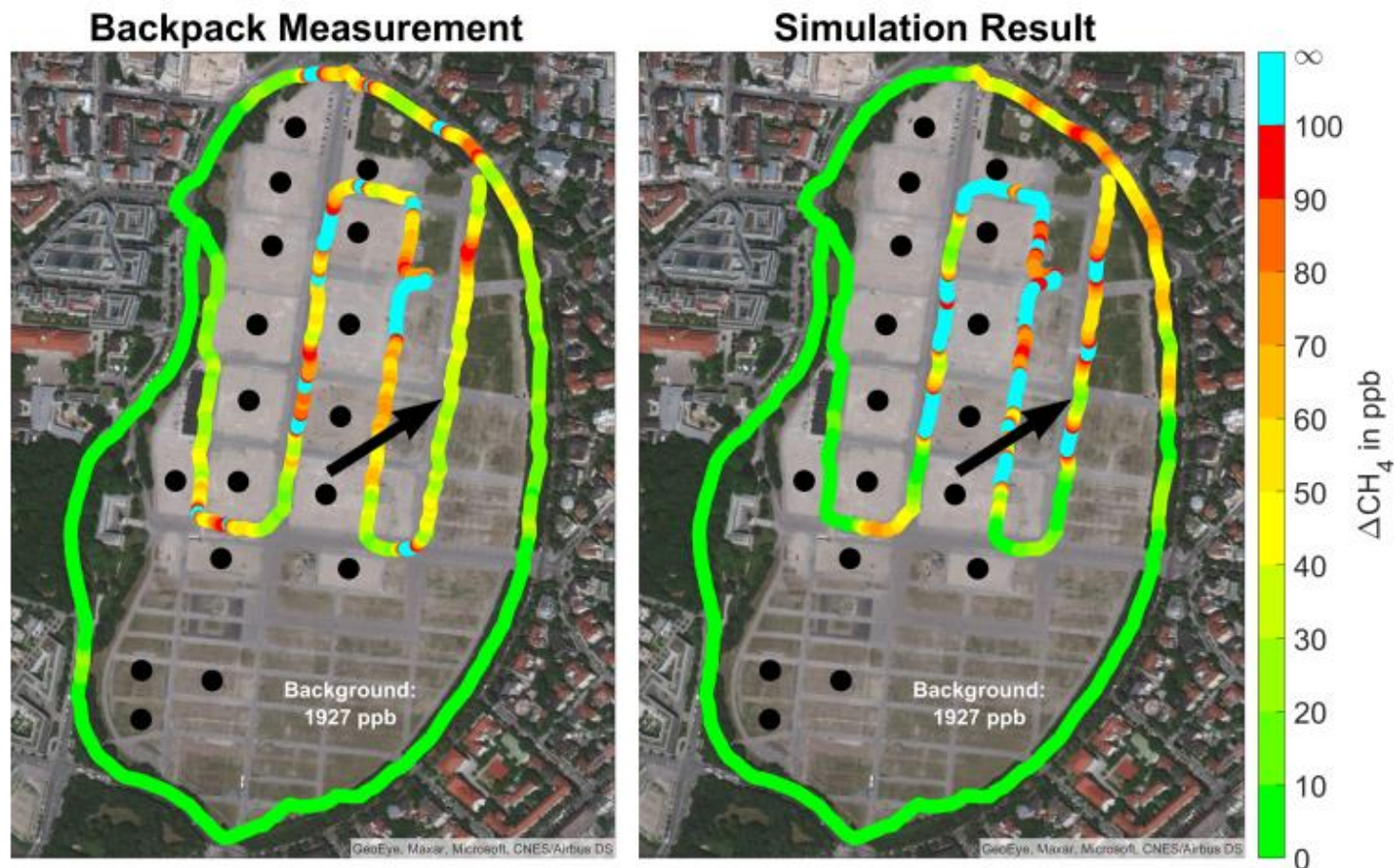


城市排放空间异质性测量



- 首尔国立大学，以LI-850为核心，进行高塔“单点”观测平台
- LI-7815分析仪进行移动式测量，找出CO₂的释放“热点”具体区域

“流体动力学” 建立CH₄排放模型-模拟预测大型集会造成的CH₄排放



箭头——风向 圆点——烟囱

- 慕尼黑工业大学
- LI-7810移动式测量慕尼黑啤酒节CH₄排放情况；基于计算流体动力学建立CH₄排放模型

感谢您的聆听！



**特别感谢王军工程师
在内容制作整理方面的大力帮助！**

