

无电力驱动的分子筛大气 CO₂ 采样方法的建立及其初步应用

侯瑶瑶^{1,2,4}, 周卫健^{1,2,3}, 程鹏^{1,2}, 吴书刚^{1,2}, 熊晓虎^{1,2}, 牛振川^{1,2}, 付云翀^{1,2}

1. 中国科学院地球环境研究所 黄土与第四纪地质国家重点实验室, 西安 710061

2. 西安加速器质谱中心, 西安 710061

3. 西安交通大学, 西安 710049

4. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 利用¹⁴C进行大气化石源CO₂示踪是目前节能减排领域的热点研究,为了更加便利、环保地对大气CO₂进行长期、积时采样,在原有排磷酸溶液集气法的基础上,西安加速器质谱中心研究组设计和建立了新的分子筛采样方法和装置。进一步的实验表明,分子筛解吸附的最佳条件为550℃下热解20 min,该条件下分子筛解吸附效率达99%以上,且重复性良好。该方法所收集的碳量随采样天数呈线性增长,碳吸附速率约为1.04—1.30 mg C·d⁻¹,可以满足高精度AMS-¹⁴C测定及高分辨率大气¹⁴C研究的要求。在相同实验条件下,利用分子筛方法和排磷酸溶液集气法同时采集大气CO₂气体,结果表明,两者存在较好的一致性,说明分子筛法可提供可靠的数据。此外,分子筛法易于操作和运输,并具有便利环保的特性,值得推广使用。目前该方法已应用于大气CO₂的收集,数据表明从冬季供暖期到夏季,西安市大气化石源CO₂浓度以0.22 μL·L⁻¹·d⁻¹的速率逐渐降低。化石源CO₂来源分析结果进一步表明,西安市化石源CO₂主要源自于煤燃料的燃烧,而冬季采暖需求导致的煤燃烧量的增加可能是导致冬季化石源CO₂浓度较高的主要原因。

关键词: 压力差; 分子筛; 主动吸附; 大气CO₂; AMS-¹⁴C

Low-flow pressure gradient pumping for active absorption of CO₂ on a molecular sieve and its application

HOU Yaoyao^{1,2,4}, ZHOU Weijian^{1,2,3}, CHENG Peng^{1,2}, WU Shugang^{1,2}, XIONG Xiaohu^{1,2}, NIU Zhenchuan^{1,2}, FU Yunchong^{1,2}

1. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

2. Xi'an Accelerator Mass Spectrometry Center, Xi'an 710061, China

3. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

收稿日期: 2016-11-15; 录用日期: 2017-02-14

Received Date: 2016-11-15; **Accepted Date:** 2017-02-14

基金项目: 国家重大科学计划项目(2013CB955900); 中国科学院地球环境研究所黄土与第四纪地质国家重点实验室自主部署重点课题(LQ1301)

Foundation Item: National Basic Research Program of China (2013CB955900); MOST Special Fund for State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology (LQ1301)

通信作者: 周卫健, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

Corresponding Author: ZHOU Weijian, E-mail: weijian@loess.llqg.ac.cn

引用格式: 侯瑶瑶, 周卫健, 程鹏, 等. 2017. 无电力驱动的分子筛大气CO₂采样方法的建立及其初步应用 [J]. 地球环境学报, 8(4): 367–378.

Citation: Hou Y Y, Zhou W J, Cheng P, et al. 2017. Low-flow pressure gradient pumping for active absorption of CO₂ on a molecular sieve and its application [J]. Journal of Earth Environment, 8(4): 367–378.

Abstract: Background, aim, and scope Large quantities of CO₂ has emitted due to anthropogenic combustion of fossil fuel since industrial revolution, and the concentration of atmospheric CO₂ has increased to levels unprecedented in at least the last 800000 years which is the largest contribution to the global warming. Monitoring atmospheric CO₂ sources is increasingly important in the interests of establishing controllable strategies and implementing greenhouse gas regulations. CO₂ emitted from the combustion of fossil fuels contains no ¹⁴C because the half-life of ¹⁴C (5730 years) is much less than the age of fossil fuels. The difference between the ¹⁴C compositions of CO₂ derived from fossil fuels (CO_{2ff}) and from modern CO₂ sources is huge and this contrast makes ¹⁴C a unique and sensitive tracer for quantifying CO_{2ff}. The existing sampling methods all have their own shortcomings. For example, the samples collected by flasks or gas sample bags are only representative of each point in time, and the pump-based alkaline solution method and molecular sieve method require external energy supply which could not be deployed in remote sampling sites, and absorption rate of the passive sampling method using molecular sieve was too low (0.014—0.065 mg C·d⁻¹) to make high-resolution atmospheric ¹⁴C research. So there is an interest in developing an active absorption system using a molecular sieve with the pressure gradient produced by the water flowing out of a glass bottle drop by drop. **Materials and methods** The active absorption system is composed of two parts: (1) a molecular sieve device and (2) pressure gradient apparatus. The molecular sieve cartridge (MSC) was made in a quartz tube, in the middle of cartridge (22 mm O.D., 60 mm length) filled with 6.5 g of 13× molecular sieve secured with quartz wool. The pressure gradient apparatus consists of a 6 L custom-made glass bottle with a 9 mm O.D., 60 mm length glass tube welded to the bottle, and a water flow regulator connected to the glass tube. The flow rate can be controlled by the regulator to meet a targeted sampling duration (hour, day or week). In addition, the dripping water can be collected in a separate glass bottle for re-use. A 60 mm O.D. × 250 mm length muffle tube furnace was designed to heat MSC for activation and desorption. Before sampling, the MSC should be activated completely by heating at 550°C while purging with high-purity N₂. When sampling finished, the molecular sieve device was inserted into the tube furnace and connected to the vacuum system with a metal joint to desorb and purify CO₂ by cryogenic trapping. **Results** The results of molecular sieve absorption and desorption showed that the recovery rate was over 99% and the parameters also produced good reproducibility at the 2σ level, when the MSC was heated at 550°C for 20 min. So 550°C, 20 min was the optimal condition and was adopted for routine sampling. The comparative experiments were conducted by collecting atmospheric samples from the same locality at the same time using the new active absorption system and the phosphoric acid solution displacement method. And the results demonstrated that there was good overall reproducibility between the two methods at the 2σ uncertainty level and both methods were viable for sampling. Besides, we used the active absorption system to collect air samples at different duration (one day, two days, three days and five days) at the flow rate of 5 mL·min⁻¹, and the results showed that the amount of carbon increased linearly with the increasing sampling duration ($R^2=0.9784$). The adsorption rate of this system was about 1.04—1.30 mg C·d⁻¹, and the average adsorption rate obtained by linear fitting was 1.24 mg C·d⁻¹ far higher than the adsorption rate of 0.01—0.065 mg C·d⁻¹ of passive sampling method of molecular sieve. We applied our method to collect atmospheric CO₂ samples since January 5, 2016, and the samples were taken on the sixth floor at the building of Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Science. The results showed that Δ¹⁴C of atmosphere in winter was significantly lower than that in summer while the CO_{2ff} in winter was higher than that in summer. And CO_{2ff} concentration decreased gradually from January to July at the rate of about 0.22 μL·L⁻¹·d⁻¹. **Discussion** We performed simple linear regressions between CO_{2ff} and air pollutants (CO, SO₂, NO₂), and CO_{2ff} had the strongest relationship with SO₂ ($R^2=0.813$, $p<0.001$). The statistics showed that coal combustion is the main source of SO₂ in Xi'an. Therefore, we concluded that CO_{2ff} in Xi'an is mainly derived from the combustion of coal, and higher CO_{2ff} concentration in winter was potentially mainly due to the enhancement usage of fossil

fuel burning for heating. **Conclusions** We developed an active absorption system using a molecular sieve by taking advantage of pressure gradient produced between the inside and outside of a bottle while water was flowing out of the glass bottle drop by drop. This new system can continually absorb CO₂ into a molecular sieve without external energy to meet the targeted sample duration and to collect sufficient CO₂ for high precision AMS-¹⁴C measurements. A tube muffle furnace was customized to heat the molecular sieve for activation and desorption, and we found that a desorption temperature of 550°C for at least 20 min is optimal, yielding recovery rates above 99% with good reproducibility. In addition, the results of the comparative experiments between our new method and the phosphoric acid solution displacement method had good overall reproducibility. Furthermore, the amount of carbon increased linearly with the increasing sampling duration, and the average absorption rate was above 1.0 mg C·d⁻¹ allowing for high precision AMS-¹⁴C measurements and high-resolution atmospheric ¹⁴C research. **Recommendations and perspectives** This study provides a new molecular sieve method for atmospheric CO₂ sampling without external energy supply, and this method is worth promoting as an effective way to trace atmospheric CO₂ff.

Key words: pressure gradient; molecular sieve; active absorption; atmospheric CO₂; AMS-¹⁴C

工业革命以来, 大量化石燃料的燃烧导致大气中CO₂浓度急剧升高, 其浓度已上升到至少过去80万年以来的最高水平, 是造成全球气候变暖的主要原因 (IPCC, 2013)。如今, 全球化石燃料燃烧排放的CO₂已成为进入大气的最大的净碳通量 (Palstra et al, 2008), 2013年全球化石燃料的碳排放量约为97.76亿吨 (Boden et al, 2016)。在全球气候变化的背景下, 准确定量大气中化石源CO₂的排放状况可为国家和地区制定碳减排政策和评估减排效果提供可靠的科学依据。

¹⁴C为C的放射性同位素, 其半衰期为5730年。化石燃料经上百万年埋藏后所含的¹⁴C已衰变完全, 其燃烧所释放的CO₂中不含¹⁴C, 与大气中其他来源的CO₂的¹⁴C组成存在显著差异, 因此大气中CO₂的¹⁴C水平可以准确有效地示踪化石源CO₂的排放状况 (Levin et al, 1989; Turnbull et al, 2006; Hsueh et al, 2007; Turnbull et al, 2009a; Djuricin et al, 2012; Zhou et al, 2014)。大气¹⁴C的观测最早在1954年起于新西兰惠灵顿的Makara (Currie et al, 2011), 随后在其他站点陆续展开。

目前, 用于¹⁴C分析的气体样品的常用采样方法可分为瞬时采样和积时采样两类。

瞬时采样是指利用长颈瓶 (Newman et al, 2008; Turnbull et al, 2009b; Miller et al, 2012; Lopez et al, 2013) 或气袋 (顾帅, 2009) 采集气体样品, 一般在几分钟内完成。长颈瓶使用前需预先抽真空, 然后手动开关阀门来完成气体样品的采集, 但长颈瓶存在易碎性和不易运输的缺点,

当进行野外采样时, 耐酸碱、惰性强的气袋则更为便利。瞬时采样方法使用时需保证收集到足量的样品体积 (通常需要几升) 以获取足够的CO₂量来满足AMS-¹⁴C测定的需求; 除样品体积较大外, 瞬时样品仅代表某一采样点的瞬时CO₂浓度及¹⁴C水平。积时采样指选择性地吸收或吸附CO₂, 以实现样品的长时间连续收集, 从而客观反映环境中¹⁴C的平均水平。

较为常用的积时采样法通常分为需电力方法和无电力方法。

需电力方法包括基于气泵的碱溶液吸收法 (Levin et al, 1980, 2008) 和分子筛吸附法 (Kuc, 1991; Bol and Harkness, 1995; Hardie et al, 2005; Billett et al, 2006; Hääläinen et al, 2010; Palonen, 2015; Taylor et al, 2015)。Levin et al (1980) 自1976年起采用NaOH吸附法收集大气CO₂, 其使用小型气体泵使大气通过一个装有NaOH溶液的柱形容器, 大气中的CO₂因与NaOH发生反应而被吸收, 之后通过酸解释放吸收的CO₂。Kuc (1991) 则利用气泵使大气通过装有分子筛的容器, 进行连续两周的采样, 后通过加热分子筛进行CO₂的解吸附, 约15m³的大气可获取5dm³的CO₂。由于这两种方法需要电力, 在无电力设施的野外采样时则无法使用。

无电力方法包括碱溶液静态吸收法 (Currie et al, 2011)、分子筛被动采样法 (Garnett and Hardie, 2009; Garnett and Hartley, 2010; Walker et al, 2015)、排磷酸溶液集气法 (Zhou et al,

2014)。碱溶液静态吸收法是指将盛有 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液的玻璃托盘或者高密度聚乙烯瓶暴露于大气以吸收大气中的 CO₂, 之后经酸解及液氮冷阱方法获取纯化后的 CO₂ (Currie et al, 2011)。但该方法中高浓度的 NaOH 溶液具有很强的腐蚀性, 野外采样时很难携带运输。分子筛被动采样方法是将接入干燥器的分子筛管直接放置于大气中, 通过气流扩散来吸附 CO₂。Garnett and Hartley (2010) 及 Walker et al (2015) 的实验证明, 分子筛被动采样时碳吸附速率分别为 0.014—0.056 mg C·d⁻¹ 及 0.044—0.065 mg C·d⁻¹, 由于碳吸附速率较低, 需要收集天数达到较大量时才能满足 AMS-¹⁴C 测定所需要的碳量, 因此若对样品的分辨率要求较高时, 则不能使用被动采样法。不同于上述两种无电力方法, 西安加速器质谱中心自主设计的排磷酸溶液集气法为主动采样法, 采样时, 将装有磷酸溶液 (pH=2) 的密封长颈瓶内插入进气管和具有流量控制阀的液体管, 再将长颈瓶倒立至于支架上, 利用液体流出后形成的内外压力差主动收集气体, 并可通过调节磷酸溶液流速来控制气体的收集速率, 且该方法采样时不会发生碳同位素分馏 (Zhou et al, 2014)。

为了更环保、便利地对大气 CO₂ 进行长期、积时采样, 西安加速器质谱中心将排磷酸溶液集气法的压力差原理与分子筛相结合, 设计了一种

无需电力的分子筛主动吸附采样方法。水流出容器后会形成容器内低外高的压力差, 外部气体则会从入口“主动进入”装置, 流经分子筛管时其中的 CO₂ 则被分子筛吸附; 调节水流速度可控制分子筛的碳吸附速率; 将流出的水引入另一相同容器内, 通过更换容器便可实现样品的连续收集和水的循环利用。本文将从装置设计、操作方法等方面介绍这一新的采样方法。

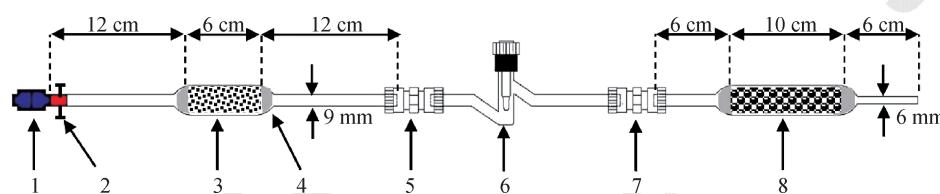
1 装置设计和方法建立

1.1 采样装置设计

CO₂ 采样装置主要由两部分组成: 分子筛装置、动力装置。

分子筛装置包括分子筛管 (molecular sieve cartridge, MSC) 和干燥器, 其中, 本文中 MSC 的设计参照 Hardie et al (2005) 和 Garnett and Hardie (2009)。

MSC 结构如图 1 所示, 石英管中部 (外径 22 mm; 长 6 cm) 填充约 6.5 g 13×沸石, 两端使用石英棉封口; 石英管一端使用 PVC 管接入自封快速接头, 未采样时使用止水夹进一步密封, 另一端使用金属接头接入阀门。干燥器 (外径 18 mm; 长 10 cm) 内填充物为 CaCl₂ 颗粒, 两端用石英棉封口, 9 mm 端使用金属接头与 MSC 相接, 6 mm 端使用硅胶软管连通大气。



1: 自封快速接头; 2: 止水夹; 3: 分子筛; 4: 石英棉; 5: 金属接头; 6: 阀门; 7: 金属接头; 8: 氯化钙。
1: Quick coupling; 2: Clip; 3: Molecular sieve; 4: Quartz wool; 5: Metal joint; 6: Valve; 7: Metal joint; 8: CaCl₂.

图 1 分子筛装置结构图
Fig.1 Schematic diagram of the molecular sieve device

动力装置则包括容积 6 L 的玻璃容器及流量控制阀, 使用 PVC 管将流速调节器与玻璃容器底端的玻璃管 (外径 9 mm; 长 6 cm) 相连接 (图 2)。采样时, 打开流速调节器, 水会通过流速调节器向下流出, 在玻璃容器内外形成压力差后, 外部气体则会沿软管进入采样装置, 气体经过分子筛时其中的 CO₂ 就会被分子筛所吸附。

采样前需进行以下步骤来确定采样装置的密

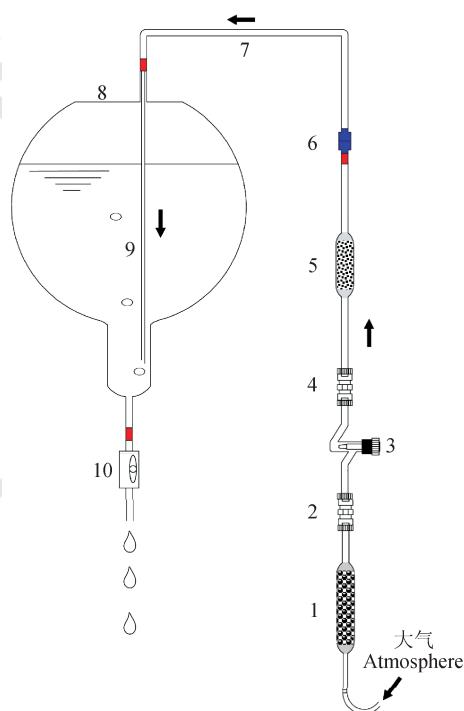
封性良好, 并确定玻璃容器内外已形成足够的压差:

(1) 将 6 L 玻璃容器至于支架上, 关闭流速调节器, 瓶内注满水, 接入外径 5 mm, 长 20 cm 的硅胶管使其伸入玻璃容器底端;

(2) 使用自封快速接头和硅胶管将 MSC 连接在容器上端玻璃管口处; MSC 另一端使用金属接头与干燥器连接;

(3) 打开止水夹, 保持 MSC 阀门关闭, 将流速调节器打开并调至最大, 等待约 30 s 以后, 若水流停止则说明装置密封性良好且已形成足够的压力差;

(4) 打开 MSC 阀门, 调节流速, 进行样品收集。



1: 干燥器; 2: 金属接头; 3: 阀门; 4: 金属接头; 5: MSC; 6: 自封快速接头; 7: 硅胶管; 8: 玻璃瓶; 9: 硅胶管; 10: 流速调节器。箭头表示气流方向。
1: Desiccator; 2: Metal joint; 3: Valve; 4: Metal joint; 5: MSC; 6: Quick coupling; 7: Silicone tubing; 8: Glass bottle, 9: Silicone tubing; 10: Flow regulator. The arrows indicate the direction of airflow.

图 2 采样装置示意图

Fig.2 Schematic illustration of the sampling device

1.2 分子筛的活化和解吸附

1.2.1 分子筛的活化

将分子筛置于外径 60 mm, 长 250 mm 的圆柱形马弗炉内 (图 3), 保证 MSC 中心位于马弗炉中心位置, 在 MSC 自动快速接头端接入高纯度氮气, 使气流速度稳定在 180 mL·min⁻¹, 待马弗炉温度上升至 550℃并保持加热 20 min 后取出 MSC, 待其冷却至室温后使用金属接头接入阀门, 关闭阀门使 MSC 内充入略高于大气压的 N₂ (约 1100 mbar)。

1.2.2 分子筛的解吸附

到达设定采样时间后, 关闭分子筛阀门, 断开

自动接头, 完成样品采集。如图 4 所示, 将 MSC 置于马弗炉内, 在阀门端使用金属接头使其接入 CO₂ 纯化系统中, 抽真空至 10⁻² torr 以下。关闭阀门 A、D, 先后于 7、8 处固定好乙醇 + 液氮冷阱、液氮冷阱, 打开分子筛阀门 6, 打开马弗炉, 加热分子筛至 550℃并保持 20 min, 将 CO₂ 冷冻在冷阱 2 中, 打开阀门 D 释放杂气, 待真空恢复至 10⁻² torr 以下, 关闭阀门 C、E、F、G, 使用液氮于冷阱 3 处将 CO₂ 转移至已知体积并有压力传感器的 D—E 端, 根据读数计算碳量, 后将纯化后的 CO₂ 导入收集器中。使用 Zn-Fe 法将纯化的 CO₂ 还原成石墨, 制成靶后于西安加速器质谱中心进行 ¹⁴C 测定。

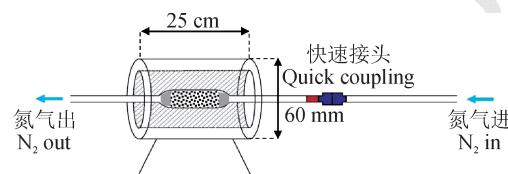


图 3 分子筛活化示意图

Fig.3 Schematic illustration of the molecular sieve cartridge activation

1.3 方法条件实验

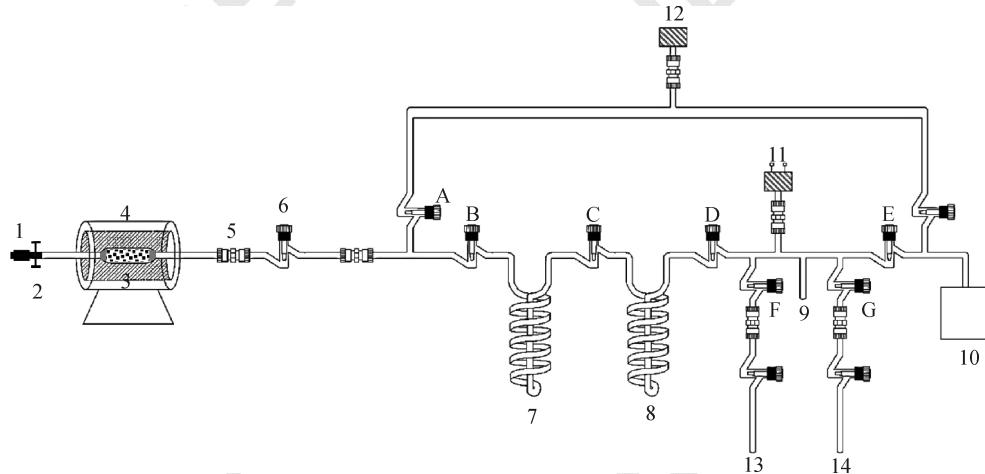
1.3.1 分子筛解吸附效率及重复性实验

在分子筛解吸附效率及重复性实验中, 将四个 CO₂ 样品分别均分为碳量相等的两份, 一份 CO₂ 直接合成石墨并进行 AMS-¹⁴C 测定, 另一部分进行分子筛吸附及解吸附 (molecular sieve absorption and desorption, MSAD) 实验, 将解吸附的 CO₂ 还原成石墨进行 AMS-¹⁴C 测定。¹⁴C 测定结果使用 F 表示 (Donahue et al, 1990)。

表 1 的数据表明, 当解吸附条件为 500℃、20 min 时, 解吸附效率为 96%—97%; 而当解吸附条件为 550℃、20 min 时, 解吸附效率可达 99% 以上, 且 F¹⁴C 的重复性良好 (在 2σ 范围内)。

1.3.2 分子筛方法与排磷酸溶液集气法的对比实验

为验证新分子筛方法的可靠性, 本研究团队将该分子筛方法与排磷酸溶液集气法进行了对比实验。使用两种方法于同时同地进行大气样品的收集, 纯化后的 CO₂ 进行 ¹³C 和 ¹⁴C 测定, 测定结果分别用 δ¹³C 及 F¹⁴C 表示 (表 2)。结果表明, 两种采样方法获取的大气样品的 δ¹³C 及 F¹⁴C 均具有良好的一致性, 从而说明新的分子筛方法可提供可靠数据。



1: 快速接头; 2: 止水夹; 3: MSC; 4: 马弗炉; 5: 金属接头; 6: 阀门; 7: 冷阱 1; 8: 冷阱 2; 9: 冷阱 3; 10: 真空泵; 11: 压力传感器; 12: 真空计; 13、14: 收集器; A—G: 阀门。

1: Quick coupling; 2: Clip; 3: MSC; 4: Tube furnace; 5: Metal joint; 6: Valve; 7: Cold trap 1; 8: Cold trap 2; 9: Cold trap 3; 10: Vacuum pump; 11: Pressure transducer; 12: Vacuum gauge; 13: Gas collection unit; 14: Gas collection unit; A—G: valve.

图 4 分子筛 CO_2 解吸附示意图
Fig.4 Schematic illustration of the Molecular Sieve Cartridge Desorption

表 1 分子筛吸附和解吸附实验结果
Tab.1 Results of molecular sieve absorption and desorption

样品编号 Sample code	实验室编号 Lab code	实验方法 Method	温度, 时间 Temperature, time	C/mg	解吸附效率 Recovery rates	$F^{14}\text{C}$	标准差 Uncertainty
FZS-1	XA8404	No MSAD		0.80		0.9899	0.0037
	XA8405	MSAD	500℃, 20 min	0.77	96.11%	0.9348	0.0029
FZS-2	XA8569	No MSAD		1.15		1.0524	0.0033
	XA8864	MSAD	500℃, 20 min	1.11	97.21%	1.0417	0.0027
FZS-3	XA8392	No MSAD		1.20		0.1018	0.0011
	XA8393	MSAD	550℃, 20 min	1.19	99.25%	0.1035	0.0012
FZS-4	XA8856	No MSAD		1.46		0.9645	0.0027
	XA8855	MSAD	550℃, 20 min	1.45	99.32%	0.9600	0.0027

表 2 两种采样方法的对比实验结果
Tab.2 Results of the comparative experiments of two methods

实验室编号 Lab code	样品编号 Sample code	采样方法 Method	$\delta^{13}\text{C} / \text{‰}$	$F^{14}\text{C}$	标准差 Uncertainty
XA13645	PSXH-1	排磷酸溶液集气法 Displacement of H_2PO_3 solution	-10.33	1.0094	0.0029
XA13646	FZSXH-1	分子筛方法 Active absorption of molecular sieve	-10.26	1.0038	0.0031
XA14117	PSXH-2	排磷酸溶液集气法 Displacement of H_2PO_3 solution	-9.98	0.9895	0.0033
XA14121	FZSXH-2	分子筛方法 Active absorption of molecular sieve	-9.78	0.9853	0.0034

1.3.3 碳吸附速率

分子筛被动采样方法的碳吸附速率为 0.01—0.065 mg C·d⁻¹ (Garnett and Hartley, 2010; Walker et al., 2015)，至少 5 天以上的吸附碳量才可达到 AMS-¹⁴C 测定的要求，而 AMS-¹⁴C 的测量精度会由于碳量偏少而降低。因此分子筛被动采样方法不适用于高分辨的大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 研究。

为获取新的分子筛方法的碳吸附速率并验证该方法的吸附碳量是否会随采样时间增加而增加，本研究团队使用该分子筛方法在 5 mL·min⁻¹ 流速下，按不同采样时长进行大气样品的收集。实验结果如表 3 及图 5 所示，分子筛吸附的碳量随采样天数呈线性增长 ($R^2=0.968$, $p<0.001$)，碳吸附速率约为 1.04—1.30 mg C·d⁻¹，通过线性拟合得到的碳吸附速率约为 1.24 mg C·d⁻¹，远远高于分子筛被动采样方法的碳吸附速率，可以满足高分辨率的大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 研究的要求。

表 3 分子筛在不同采样时长下的吸附碳量
Tab.3 Carbon mass during different sampling duration

制样号 Lab code	样品编号 Sample code	采样时长 Sampling duration/d	C/mg
BT841	FZS-D1	1	1.30
BT853	FZS-D2	2	2.24
BT892	FZS-D3	3	3.11
BT934	FZS-D5	5	6.25

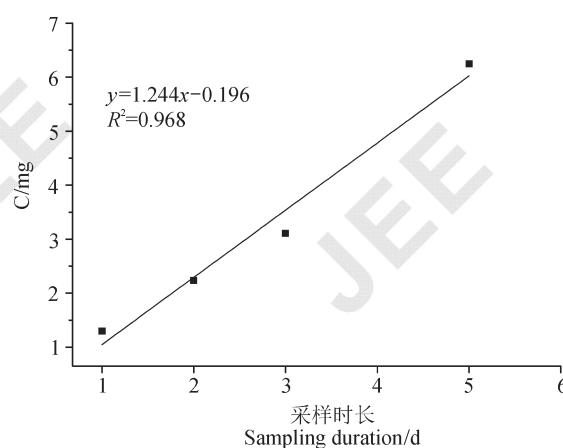


图 5 分子筛吸附碳量与采样时长关系图
Fig.5 Relationship of the carbon mass and sampling duration

2 实际应用

2.1 大气 CO₂ 样品的采集及数据分析

2016 年 1 月起开始使用新的分子筛采样方法

于中国科学院地球环境研究所 6 楼对大气 CO₂ 进行收集，流速控制在 5 mL·min⁻¹，CO₂ 经解吸附并纯化后合成石墨，再进行 AMS-¹⁴C 测定，结果用 $\Delta^{14}\text{C}$ 表示 (Stuiver and Polach, 1977)。采样期间的大气 CO₂ 浓度及 $\delta^{13}\text{C}$ 由 Picarro G2131-i 测定。

通常认为，现代观测到的大气中二氧化碳 (CO_{2obs}) 主要由三部分组成：大气本底 CO₂ (CO_{2bg})、化石源 CO₂ (CO_{2ff}) 和生物源 CO₂ (CO_{2bio})。其 ¹⁴C 组成分别为 Δ_{obs} 、 Δ_{bg} 、 Δ_{ff} 、 Δ_{bio} ，根据质量守恒定律得到以下方程：

$$\text{CO}_{2\text{obs}} = \text{CO}_{2\text{bg}} + \text{CO}_{2\text{bio}} + \text{CO}_{2\text{ff}} \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{obs}} \text{CO}_{2\text{obs}} = \Delta_{\text{bg}} \text{CO}_{2\text{bg}} + \Delta_{\text{bio}} \text{CO}_{2\text{bio}} + \Delta_{\text{ff}} \text{CO}_{2\text{ff}} \quad (2)$$

通常认为 Δ_{bio} 近似等于 Δ_{bg} (Levin et al., 2003; Zhou et al., 2014)，由此得到 CO_{2ff} 的计算方法：

$$\text{CO}_{2\text{ff}} = \frac{\text{CO}_{2\text{obs}}(\Delta_{\text{obs}} - \Delta_{\text{bg}})}{(\Delta_{\text{ff}} - \Delta_{\text{bg}})} \quad (3)$$

式中： Δ_{obs} 即为样品的 $\Delta^{14}\text{C}$ 值； Δ_{ff} 为 -1000‰；CO_{2obs} 为采样期间大气 CO₂ 浓度的平均值 (由 Piccrao G2131-i 测定)； Δ_{bg} 为本底站点大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值，本研究采用全球大气观测站点瑞士少女峰的数据 (Levin et al., 2013)，由于近几年数据仍未公布，计算时 Δ_{bg} 为外推法得到该本底站点 2016 年的大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值。

如表 4 及图 6 所示，2016 年 1 月至 7 月期间，西安市大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值的变化范围为 $-92.05\text{‰} \pm 2.32\text{‰}$ (1 月) 至 $-1.00\text{‰} \pm 2.84\text{‰}$ (7 月)，冬季大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值显著低于夏季，从 1 月至 7 月，大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值呈逐渐升高的趋势。采样期间，化石源 CO₂ 浓度最高值出现在 1 月，为 $(53.15 \pm 3.03) \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ ，最低值出现在 7 月，为 $(8.73 \pm 2.41) \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ ；化石源 CO₂ 浓度总体上呈现从 1 月至 7 月逐渐降低的趋势，下降速率约为 $0.22 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。

2.2 CO_{2ff} 来源分析

为分析化石源 CO₂ 排放状况、变化趋势及来源，本文选用了距采样点较近 (约 4 km) 的兴庆小区监测点的主要大气污染物 CO、SO₂、及 NO₂ 的监测数据 (数据来源于西安市环境监测站：<http://www.xianemc.gov.cn>)，将化石源 CO₂ 与主要大气污染的浓度变化趋势进行对比研究，并进行相关性分析。

表4 大气样品的 $\Delta^{14}\text{C}$
Tab.4 $\Delta^{14}\text{C}$ of atmosphere samples

制样号 Lab code	样品编号 Sample code	采样时间 Sampling time	$\delta^{13}\text{C}/\text{\textperthousand}$	$\text{CO}_2/(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Delta^{14}\text{C}/\text{\textperthousand}$	$\text{CO}_{2\text{ff}}/(\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1})$
XA15258	611-1	2016-01-05—2016-01-15	-11.91	479.22	-92.05±2.32	53.15±3.03
XA15259	611-2	2016-01-16—2016-01-26	-10.50	435.22	-60.74±2.68	34.93±2.74
XA15262	611-3	2016-02-23—2016-03-04	-10.45	434.59	-45.66±2.67	28.46±2.72
XA15281	611-4	2016-03-04—2016-03-14	-10.69	437.76	-83.23±2.84	44.77±2.94
XA15282	611-5	2016-03-14—2016-03-24	-10.39	439.91	-46.57±2.70	29.20±2.83
XA15377	611-6	2016-03-24—2016-04-04	-10.14	435.65	-42.29±2.58	27.09±2.65
XA15619	611-7	2016-04-05—2016-04-15	-9.54	433.06	-36.58±2.31	24.51±2.38
XA15614	611-8	2016-04-15—2016-04-25	-9.16	421.89	-29.88±2.46	21.11±2.36
XA16355	611-9	2016-04-25—2016-05-09	-9.27	425.62	-21.04±2.91	17.61±2.82
XA16358	611-10	2016-05-09—2016-05-14	-9.39	423.45	-25.88±2.65	19.53±2.54
XA16359	611-11	2016-05-14—2016-05-19	-9.15	419.06	-17.93±2.57	16.07±2.41
XA16360	611-12	2016-05-20—2016-05-25	-9.06	420.16	-23.88±2.45	18.55±2.32
XA16362	611-13	2016-05-25—2016-05-30	-9.25	421.81	-24.63±3.23	18.94±3.10
XA16365	611-14	2016-05-31—2016-06-05	-9.72	432.38	-31.21±2.78	22.20±2.80
XA15965	611-15	2016-06-13—2016-06-18	-8.89	409.48	-7.41±2.92	11.48±2.60
XA16062	611-16	2016-06-18—2016-06-23	-8.93	414.55	-18.32±3.43	16.05±3.20
XA16070	611-17	2016-06-23—2016-06-28	-9.01	413.27	-15.22±2.99	14.75±2.72
XA16086	611-18	2016-06-29—2016-07-04	-8.87	412.44	-16.00±3.92	15.03±3.75
XA16097	611-19	2016-07-04—2016-07-09	-8.48	401.21	-1.00±2.84	8.73±2.41

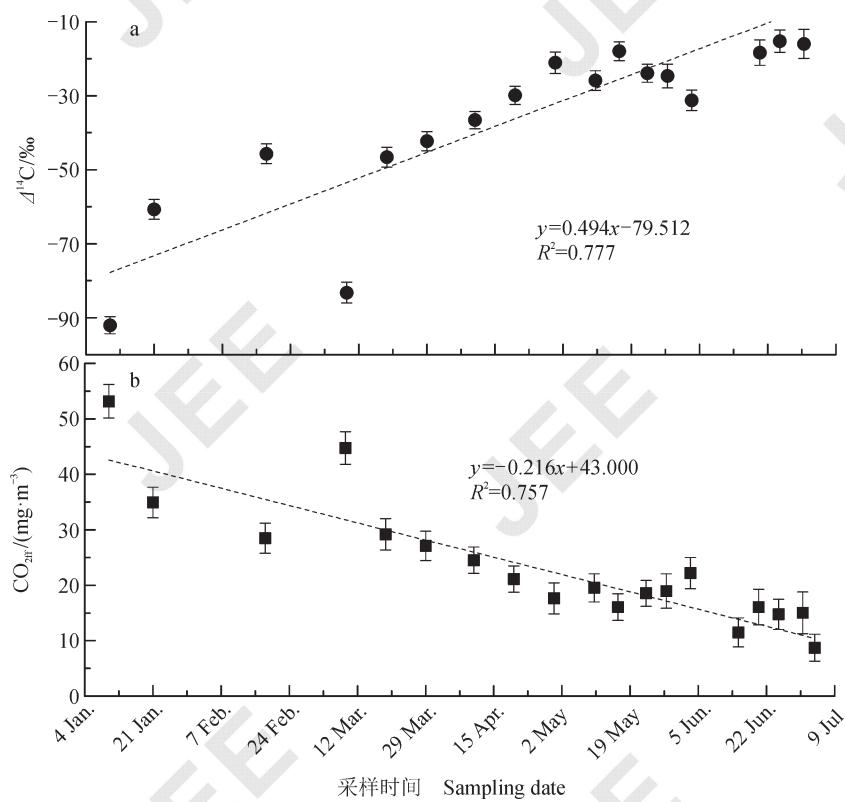


图6 大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 随时间变化趋势(a)和大气中化石源 CO_2 浓度随时间变化趋势(b)
Fig.6 Trend of atmospheric $\Delta^{14}\text{C}$ with sampling time (a) and trend of fossil fuel derived CO_2 with sampling time (b)

图 7 为化石源 CO₂ 浓度与同时期兴庆小区监测点主要大气污染物 (CO、SO₂ 及 NO₂) 浓度变化趋势。对比结果表明, 从 1 月至 7 月, 化石源 CO₂ 浓度与 CO、SO₂ 及 NO₂ 浓度在总体上呈相同的下降趋势, 并存在相似的波动特征。

图 8 为化石源 CO₂ 浓度与 CO、SO₂ 及 NO₂ 浓

度的线性回归分析结果, 该结果进一步表明, 化石源 CO₂ 浓度与 SO₂ 浓度相关性最为显著 ($R^2=0.813$, $p<0.001$), 与 CO 浓度也呈显著相关性 ($R^2=0.802$, $p<0.001$), 而与 NO₂ 相关性较弱 ($R^2=0.492$, $p<0.001$)。从而说明, 大部分化石源 CO₂ 与可能与 SO₂ 及 CO 来源于相同的排放源。

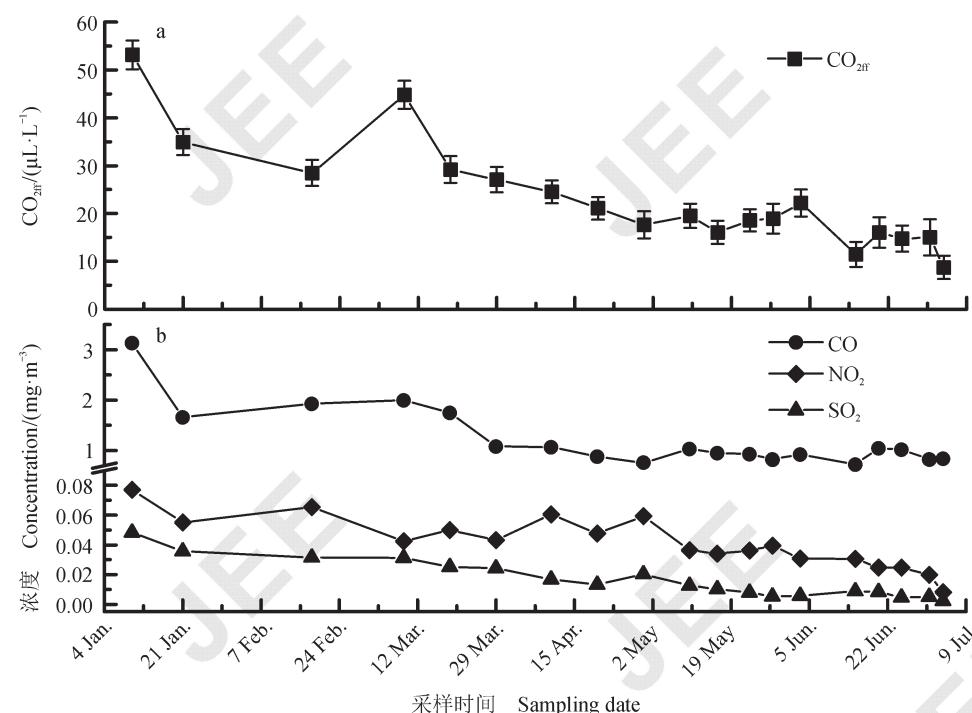


图 7 化石源 CO₂ 及主要大气污染物浓度变化
Fig.7 Trend of CO_{2ff} and major air pollutants concentrations

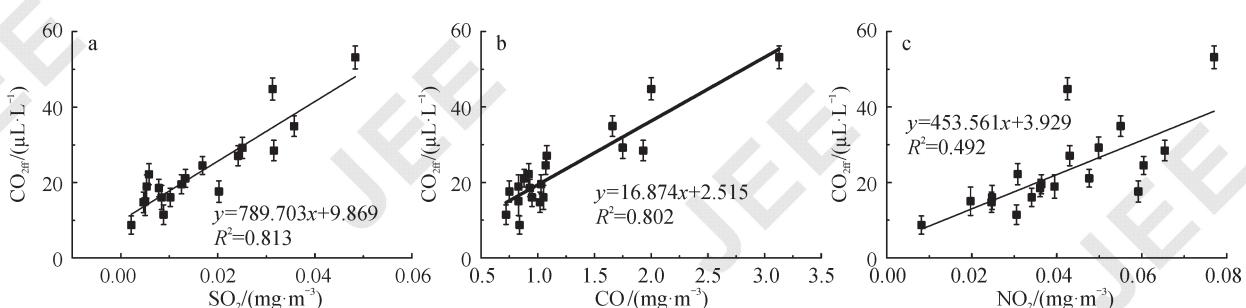


图 8 CO_{2ff} 与空气主要污染物 SO₂、CO 及 NO₂ 浓度关系图
Fig.8 Relationships of CO_{2ff} and major air pollutants SO₂, CO and NO₂ concentrations

西安市统计数据表明 (西安市统计局和国家统计局西安调查队, 2009—2015): 西安市 2008 年至 2014 年 SO₂ 工业排放量约占总排放量的 84% (图 9), 其中工业燃料燃烧排放的 SO₂ 总量约占

工业排放总量的 99% (2008—2011 年), 即西安市 SO₂ 主要来源于工业燃料燃烧。

图 10 为西安市 2008 年至 2014 年工业企业主要能源品种消费量 (西安市统计局和国家统计局

西安调查队, 2009—2015), 其中, 原煤消费量约占总能源消费量的 50%, 约占化石能源消费量

的 66%。说明西安市的能源结构中煤仍占主导地位, 工业 SO₂ 排放主要源自于煤燃料的燃烧。

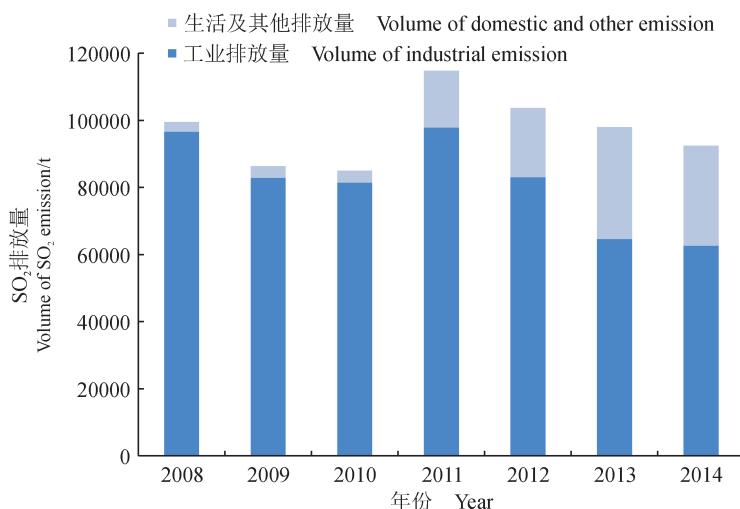


图 9 西安市二氧化硫排放量 (2008—2014)
Fig.9 SO₂ emissions in Xi'an (2008—2014)

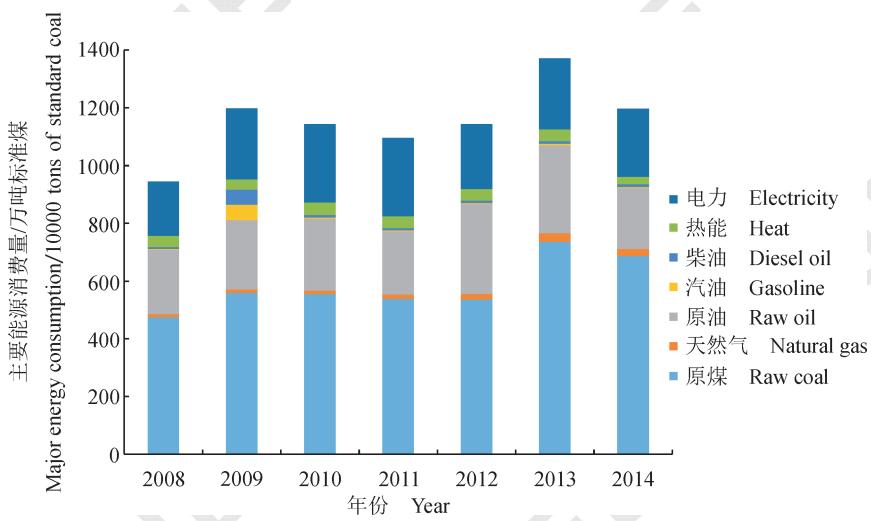


图 10 规模以上工业企业主要能源品种消费量 (2008—2014)
Fig.10 Consumption of main energy sources in above designated size industrial enterprises (2008—2014)

由于化石源 CO₂ 浓度与 SO₂ 浓度呈显著相关, 而统计数据表明, 煤燃料的燃烧是西安市 SO₂ 主要排放源, 因此, 本文认为西安市化石源 CO₂ 主要源于煤燃料的燃烧; 冬季采暖需求导致的煤燃烧量的增加可能是冬季化石源 CO₂ 浓度较高的主要原因。

3 结论

为了更环保、便利地对大气 CO₂ 进行长期、

积时采样, 西安加速器质谱中心研究团队利用原有排磷酸溶液集气法的压力差原理, 采用分子筛作为吸附介质, 设计和建立了新的分子筛采样方法和装置。

解吸附及重复性实验表明, 分子筛的最佳解吸附条件为 550℃下热解 20 min, 该条件下, 分子筛的解吸附效率达 99% 以上, 且样品 F¹⁴C 的重复

性良好。相同实验条件下, 使用新的分子筛方法与排磷酸溶液集气法采集大气 CO₂, 结果表明两者存在良好的一致性, 说明分子筛法可提供可靠的数据。进一步实验表明, 该方法所收集的碳量随采样天数呈线性增长, 碳吸附速率约为 1.04—1.30 mg C·d⁻¹, 可以满足高精度 AMS-¹⁴C 测定及高分辨率研究的要求。

目前, 新的分子筛采样方法已应用于大气 CO₂ 样品的收集, 数据表明大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 从冬季采暖期到夏季呈升高趋势, 冬季(1—2月) 大气 $\Delta^{14}\text{C}$ 值显著低于夏季(6—7月); 化石源 CO₂ 浓度从冬季采暖期到夏季以 $0.22 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 速率逐渐下降。化石源 CO₂ 来源分析结果进一步表明, 西安市化石源 CO₂ 主要源于煤燃料的燃烧; 而冬季采暖需求导致的煤燃烧量的增加可能是冬季化石源 CO₂ 浓度较高的主要原因。

由于排磷酸溶液集气法每次使用时需要新鲜配制的腐蚀性磷酸溶液, 采集的 CO₂ 密封在较大体积的玻璃瓶中; 而分子筛方法仅需使用水, 并且水可以循环使用, 采样时, CO₂ 气体被吸附于小体积的分子筛采样器中。和排磷酸溶液集气法相比, 分子筛法易操作、便利、环保, 易于运输, 便于在全国各大城市进行长时间的大气 CO₂ 积时采样。因此, 该方法必将成为示踪大气化石源 CO₂ 采样的有效方法, 值得推广使用。

参考文献

- 顾 帅. 2009. 我国温室气体本底采样分析过程中的质控方法研究 [D]. 北京: 中国气象科学研究院: 44—46. [Gu S. 2009. Research of quality control method of sampling and analyzing greenhouse [D]. Beijing: Chinese Academy of Meteorological Sciences: 44—46.]
- 西安市统计局, 国家统计局西安调查队. 2009—2015. 西安市统计年鉴 [M]. 北京: 中国统计出版社. [Xi'an Municipal Statistics Bureau, Survey Office of the National Bureau of Statistics in Xi'an. 2009—2015. Xi'an statistical yearbook [M]. Beijing: China Statistics Press.]
- Billett M F, Garnett M H, Hardie S M L. 2006. A direct method to measure ¹⁴CO₂ lost by evasion from surface waters [J]. *Radiocarbon*, 48(1): 61—68.
- Boden T A, Marland G, Andres R J. 2016. Global, regional, and national fossil-fuel CO₂ emissions [DB/OL]. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A. http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/tre_glob_2013.html.
- Bol R A, Harkness D D. 1995. The use of zeolite molecular sieves for trapping low concentrations of CO₂ from environmental atmospheres [J]. *Radiocarbon*, 37(2): 643—647.
- Currie K, Brailsford G, Nichol S, et al. 2011. Tropospheric ¹⁴CO₂ at Wellington, New Zealand: the world's longest record [J]. *Biogeochemistry*, 104(1/2/3): 5—22.
- Djuricin S, Xu X, Pataki D E. 2012. The radiocarbon composition of tree rings as a tracer of local fossil fuel emissions in the Los Angeles basin: 1980—2008 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D12). DOI: 10.1029/2011JD017284.
- Donahue D J, Linick T W, Jull A J T. 1990. Isotope-ratio and background corrections for accelerator mass spectrometry radiocarbon measurements [J]. *Radiocarbon*, 32(2): 135—142.
- Garnett M H, Hardie S M L. 2009. Isotope (¹⁴C and ¹³C) analysis of deep peat CO₂ using a passive sampling technique [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 41(12): 2477—2483.
- Garnett M H, Hartley I P. 2010. A passive sampling method for radiocarbon analysis of atmospheric CO₂ using molecular sieve [J]. *Atmospheric Environment*, 44(7): 877—883.
- Hämäläinen K, Fritze H, Jungner H, et al. 2010. Molecular sieve sampling of CO₂ from decomposition of soil organic matter for AMS radiocarbon measurements [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(7/8): 1067—1069.
- Hardie S L, Garnett M H, Fallick A E, et al. 2005. Carbon dioxide capture using a zeolite molecular sieve sampling system for isotopic studies (¹³C and ¹⁴C) of respiration [J]. *Radiocarbon*, 47(3): 441—451.
- Hsueh D Y, Krakauer N Y, Randerson J T, et al. 2007. Regional patterns of radiocarbon and fossil fuel-derived CO₂ in surface air across North America [J]. *Geophysical Research Letters*, 34(2). DOI: 10.1029/2006GL027032.
- IPCC. 2013. Climate Change 2013: the physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change [M]. Cambridge & New York: Cambridge University Press.
- Kuc T. 1991. Concentration and carbon isotopic composition

- of atmospheric CO₂ in southern Poland [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 43(5): 373–378.
- Levin I, Hammer S, Kromer B, et al. 2008. Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfraujoch observations as background [J]. *Science of the Total Environment*, 391(2/3): 211–216.
- Levin I, Kromer B, Hammer S. 2013. Atmospheric $\Delta^{14}\text{CO}_2$ trend in Western European background air from 2000 to 2012 [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 65(1). DOI: 10.3402/tellusb.v65i0.20092.
- Levin I, Miinnich K, Weiss W. 1980. The effect of anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the distribution of ¹⁴C in the atmosphere [J]. *Radiocarbon*, 22(2): 379–381.
- Levin I, Schuchard J, Kromer B, et al. 1989. The continental European Suess effect [J]. *Radiocarbon*, 31(3): 431–440.
- Lopez M, Schmidt M, Delmotte M, et al. 2013. Isotope- and tracer-based measurements of fossil fuel and biospheric carbon dioxide in Paris during winter 2010 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(1): 2371–2414.
- Miller J B, Lehman S J, Montzka S A, et al. 2012. Linking emissions of fossil fuel CO₂ and other anthropogenic trace gases using atmospheric ¹⁴CO₂ [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D8). DOI: 10.1029/2011JD017048.
- Newman S, Xu X, Affek H P, et al. 2008. Changes in mixing ratio and isotopic composition of CO₂ in urban air from the Los Angeles basin, California, between 1972 and 2003 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D23). DOI: 10.1029/2008JD009999.
- Palonen V. 2015. A portable molecular-sieve-based CO₂ sampling system for radiocarbon measurements [J]. *Review of Scientific Instruments*, 86(12). DOI: 10.1063/1.4936291.
- Palstra S W L, Karstens U, Streurman H J, et al. 2008. Wine ethanol ¹⁴C as a tracer for fossil fuel CO₂ emissions in Europe: Measurements and model comparison [J]. *Journal of Geophysical Research*, 113(D21). DOI: 10.1029/2008JD010282.
- Stuiver M, Polach H A. 1977. Reporting of ¹⁴C data—discussion [J]. *Radiocarbon*, 19(3): 355–363.
- Taylor A J, Lai C T, Hopkins F M, et al. 2015. Radiocarbon-based partitioning of soil respiration in an old-growth coniferous forest [J]. *Ecosystems*, 18(3): 459–470.
- Turnbull J C, Miller J B, Lehman S J, et al. 2006. Comparison of ¹⁴CO₂, CO, and SF₆ as tracers for recently added fossil fuel CO₂ in the atmosphere and implications for biological CO₂ exchange [J]. *Geophysical Research Letters*, 33(1). DOI: 10.1029/2005GL024213.
- Turnbull J C, Miller J B, Lehman S J, et al. 2009b. Spatial distribution of $\Delta^{14}\text{CO}_2$ across Eurasia: measurements from the TROICA-8 expedition [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(1): 175–187.
- Turnbull J, Rayner P, Miller J, et al. 2009a. On the use of ¹⁴CO₂ as a tracer for fossil fuel CO₂: Quantifying uncertainties using an atmospheric transport model [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 114(D22). DOI: 10.1029/2009JD012308.
- Walker J C, Xu X, Fahrni S M, et al. 2015. Developing a passive trap for diffusive atmospheric ¹⁴CO₂ sampling [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361(15): 632–637.
- Zhou W J, Wu S G, Huo W W, et al. 2014. Tracing fossil fuel CO₂ using $\Delta^{14}\text{C}$ in Xi'an City, China [J]. *Atmospheric Environment*, 94: 538–545.