

本期导读

应用 LGR 的快速甲烷分析仪进行涡度相关测量.....	1
LGR 激光分析仪原理发展简介.....	2
植物排放甲烷现象研究进展	3
理加新闻	
理加公司参加中国国际科学仪器及实验室装备展览会.....	4
理加公司参加 09 年环境科学年会	4
理加公司参加第五届现代生态学讲座	4
全自动化学分析仪及其在研究中的应用	5
最新产品: CO ₂ /H ₂ O 稳定性同位素廓线监测系统	6

应用 LGR 的快速甲烷分析仪进行涡度相关测量

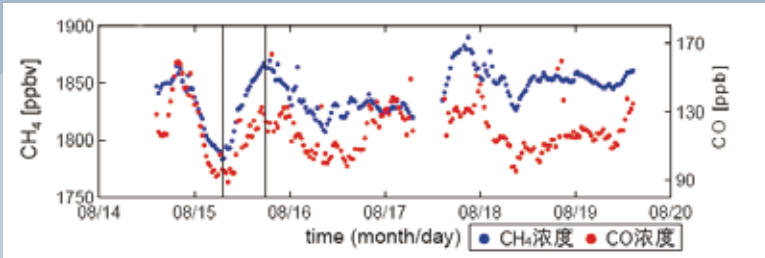
利用植物或者土壤箱室法进行甲烷通量测量已经有很长的历史了，有大量的研究成果发表。但是要连续测量更大更有代表性的区域，目前公认最好的方法是涡度相关法。自从 LGR 推出了高频的快速甲烷分析仪 (FMA)，研究者就在涡度相关测量中加以应用。09 年 Smeets 等在最新发表的文献中详细的总结了他们应用 FMA 在 California 中部进行的涡度相关测量结果，讨论了各种修正方法，确认 FMA 完全适合涡度相关测量。C. J. P. P. Smeets, R. Holzinger, I. Vigano, A. H. Goldstein, and T. Röckmann Eddy covariance methane measurements at a Ponderosa pine plantation in California Atmos. Chem. Phys. Discuss., 9, 5201–5229, 2009

传统的甲烷测量方法主要是箱室法技术，但是箱室法技术存在很多缺陷，比如代表性非常小，不能代表整个生态系统。还有测量本身非常容易被箱室本身干扰，比如 Simpson et al. (1999) and Sinha et al. (2007) 的研究，在北方针叶林中，所有的箱室测得的都是 CH₄ 排

放，可用微气象塔就显示出空间异质性决定了是排放还是吸收。而涡度相关技术是连续测量通量的理想技术，有着大尺度和非常好的代表性，在任何环境条件下都可以无扰动的进行测量。

研究者使用了一套 LGR 的闭路快速甲烷分析仪 (FMA)，在 California 中部的 Blodgett 森林的美国黄松林冠层上进行涡度相关测量。CH₄ 浓度以 10Hz 测量。在高频的气体交换的方式中，涡度相关测量 CH₄ 与扩散法吻合的非常好。而且 FMA 的响应频率最高可以达到 20Hz，使用简单，价格合理，可以长时间稳定运转 (Hendriks 15 et al., 2008)。研究者确认是 FMA 测量的数据质量非常适合涡度相关技术。

此次测量测得甲烷平均浓度为 1843ppb，每日的甲烷浓度变化最大为 60ppb。从早晨到下午甲烷浓度持续增加，主要原因是从山谷带来的被污染过的空气，在晚上因为从高空补充的清洁空气，甲烷浓度持续降低。通量一直以一种下降的模式，平均在 35±40 ngm⁻²s⁻¹。白天平均甲烷通量比通过模型拟合得到的全球温带森林容量要高。



研究者之所以选择森林进行通量测量，是因为在全球甲烷通量计算中，森林生态系统具有最大的不确定性，最主要是热带雨林地区。因为有不同的文献

Frankenberg et al. (2005); Braga do Carmo et al. (2006); Miller et al. (2007) 从卫星、飞机和地面测量指出亚马逊雨林地区排放出比 process-based model 推算出的预期量大很多。研究者认为合理的解释，应该是在湿地外，还应该还有其他的甲烷排放源。最近实验室研究 Keppler et al. (2005), Keppler et al. (2008) and Vigano et al. (2008) 支持植物也许可以直接排放甲烷。甲烷浓度相关测量有望确定森林生态系统在全球甲烷循环中所扮演的角色。研究者表示近期准备在亚马逊流域做通量研究，以验证亚马逊地区是否有更高的甲烷排放量。

LGR激光分析仪原理发展简介

原位高频监测物质浓度的仪器，很多都是利用 Beer-Lambert 定律的光学仪器。(Beer-Lambert 定律：平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸光物质时，其吸光度与吸光物质的浓度及吸收层厚度成正比。) 因此，如果被测物质浓度很低，我们就要加大吸收厚度，也就是光程。

加大光程，要求光质要好，因此人们不约而同的选择了激光，但是仪器不可能做到无限大，所以，所有的分析仪无一例外都要进行光线的反射。

LGR 首先研发的 LossMeter 可以精确的测量反射后的光损失，从而为 LGR 制造反射率高达 99.999% 的超级镜面提供了保证。正是因为 LossMeter 的问世，人们利用激光分析仪测量微量物质才成为了可能。

1988 年 LGR 的创始人之一 A. O' Keefe 率先提出衰荡吸收光谱技术 (CRDS)，为利用激光探测 ppb 等级浓度的气体提供了理论基础。1994 年 LGR 开始将 CRDS 技术商品化，并被广泛地应用于大气痕量气体检测、自由基分子光谱和高灵敏分子光谱学研究等领域。

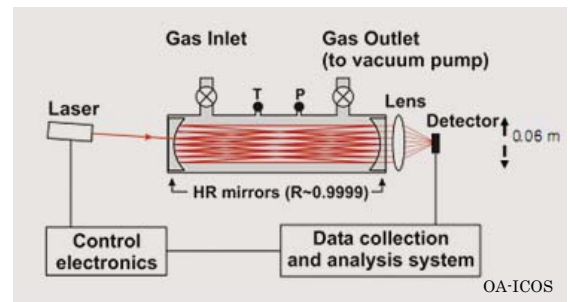
CRDS 的原理是让一束激光在光腔中不断的反射，通过测量激光在光腔中渐弱到一定强度所需的时间，获得光腔中待测分子的吸收信息，其优点在于不受激光光强波动的影响，探测灵敏度可达到 0.1ppb。但是 CRDS 方法本身有两个弱点，一是测量频率不可能太高，一般在 2 分钟以上，这样对于很多研究领域是无法接受的。二是对于测量条件要求比较高，需要在测量过程中提供非常稳定的温度和压力条件。

为了解决这两个问题，1998 年 A. O' Keefe 又提出积分腔输出光谱技术 (ICOS)，ICOS 技术也是使一束激光在光腔中不断的反射，但是测量透过光腔的时间积分光强，通过与入射光强的差值，计算待测物质的浓度，这种方法更接近于传

统的直接吸收光谱，更符合 Beer-Lambert 定律。

与 CRDS 技术相比，ICOS 技术设备结构更为简单，对环境要求更低，测量频率更高，能适应更多要求。

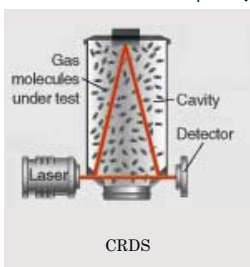
随后，A. O' Keefe 又在此基础上改进连续积分腔输出光谱 (CW-ICOS) 技术。2002 年 LGR 的 D. S. Baer 等再次进行改进，采用了离轴入射方式 (OA-ICOS)，消除了光腔内多次反射的干涉效应。不但继承了 ICOS 技术，结构简单，测量频率高和高耐受性等优点，还提高了灵敏度，降低了成本。



目前应用 OA-ICOS 技术的激光分析仪，在全世界已经超过 300 台，在最高级的研究机构发挥着重要的作用。在近 2 年，随着研究者对 LGR 的认可，越来越多的科学家成为了 LGR 的用户，越来越多的研究用到了 LGR 的分析仪。

同时，LGR 一如既往的致力于激光技术的研究。目前 LGR 在加州 Mountain View 地区的硅谷中心拥有 12,000 平方英尺的研发生产中心，包括光学工艺实验室、电子机械实验室、测试中心和生产车间。而且在 15 年的发展中储备了很多光学诊断、激光光谱、物理化学与微电子系统技术方面的专家。

大家正齐心协力，为研究者提供精确，稳定，快速的激光分析仪。



植物排放甲烷现象研究进展

甲烷 (CH₄) 是仅次于 CO₂ 重要的第二号温室气体，也是大气中含量最丰富的有机气体，是大气中最重要的组成部分 (Forster et al., 2007)。尽管含量比 CO₂ 小很多，但是甲烷的温室效应能力是 CO₂ 的 21 倍，在过去 100 年的尺度上，甲烷占整体温室效应的 18% (IPCC 2007)

在已发表的文献中，认为甲烷主要的源是湿地，稻田，垃圾填埋场以及反刍动物的胃肠道中的厌氧细菌制造的，或者是由燃烧化石燃料或者生物体产生的。甲烷最主要的汇是在对流层中与羟基发生反应移除。土壤中的微生物作用和同温层中吸收是相对小的汇。

但是 Keppler et al., (2006) 在 Nature 发表了他的研究成果，使得甲烷的源和汇更为复杂起来。

Keppler 在实验室试验中发现活植物体，植物凋落物，以及植物胶体可以在有氧情况下释放 CH₄。他估算全球植物每年估计大约 62-236Tg，在全球甲烷平衡中占有很重要的一个比例。正是因为 Keppler 提出了一个这么大的甲烷源，他受到了广泛的质疑。

争论的结果是使更多的科学家参与进来，积极的寻找证据确定植物做为甲烷源在全球尺度中的地位。

首先从理论推算来说，如果真的存在一种有氧的甲烷生成机制，的确可以合理解释一些现象。比如，卫星和飞行器观察结果显示，在热带雨林地区有一个强的甲烷释放源。(Frankenberg et al., 2005; Frankenberg et al., 2006; Miller et al., 2007)，而且地面观察网络的甲烷排放数据比卫星数据还高很多，暗示着有比传统理论

上更多的甲烷排放源 (Bergamaschi et al., 2007)。

从试验方面，Wang et al. (2007) 报道在内蒙草原上，调查的 9 种灌木中的 7 中，确认在释放甲烷，而 25 种草本没有明显的排放量。

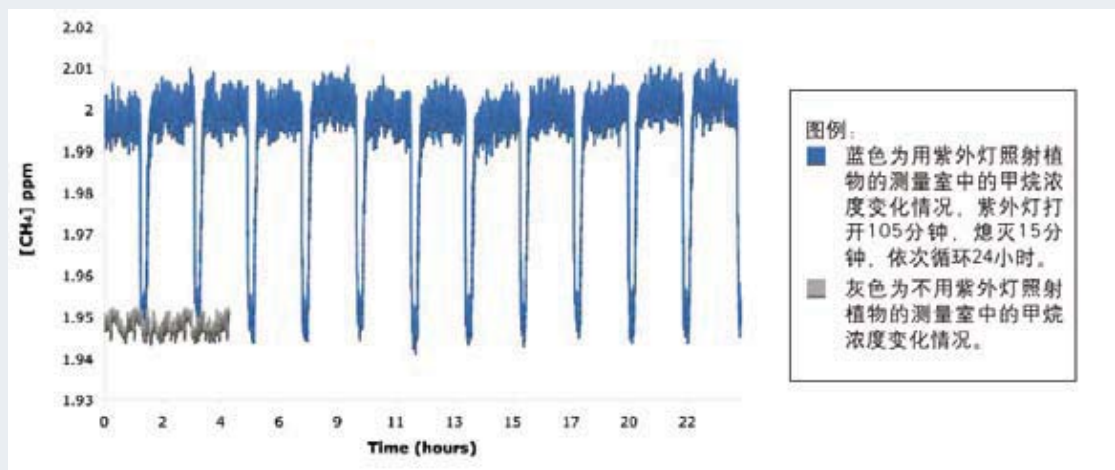
I Viganò et al. (2008) 做了很多试验来，包括用快速甲烷分析仪对植物及植物体各组分进行了长时间连续观测。证实植物本身释放甲烷，而且紫外线是直接诱因，植物释放甲烷很像是一种光化学反应。

Keppler et al. (2008) 利用氡定位技术，发现含甲基的植物胶质是大气甲烷的一种前体。这是有力的证据，证明植物可以在有氧条件下产生甲烷。

Smeets et al. (2009) 利用涡度相关方法测量温带森林的甲烷通量，也发现甲烷量也比模型推算要大，这些研究者准备近期在亚马逊地区用涡度相关去进一步证实这个假设。

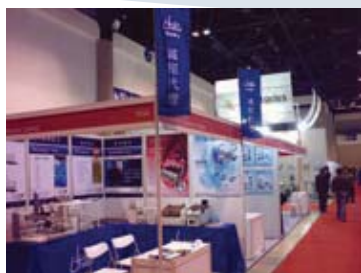
Cao et al (2008) 通过三年的实地研究，通过去除土壤影响，证实青藏高原的高山草甸中，植物确实在释放甲烷，甲烷的释放量与物种有关。

诚然，目前有越来越多的证据证明植物排放甲烷，但是对于具体的过程，我们所知甚少。比如我们不知道植物的各个部分（根，叶，茎杆）甲烷的排放强度如何，也不清楚环境因素对排放的影响如何，更不知道这个现象的机理是什么。但至少，我们要重新考虑全球甲烷循环的各个组分了。



理加公司参加中国国际科学仪器及实验室装备展览会

2009年4月9-11日，理加联合科技有限公司参加了在北京举行的第七届中国国际科学仪器及实验室装备展览会。



此次展会，共有来自国内外的600余家参展商参展，集中了世界最先进的分析测试仪器、光学仪器、实验室仪器与装备、材料力学性能试验设备、生物仪器、计量仪器设备、行业专用仪器等生产厂商及经销商。

理加公司展出了MAN-Tech公司的滴定设备，全自动BOD测定仪以及AMS公司的FUTURA流动分析仪。

MAN-Tech公司的副总裁Michael Cauley先生，和市场发展经理Robert Menegotto先生也参加了此次展会，并为感兴趣的参观者做讲解。

理加公司参加09年环境科学年会

中国环境科学学会2009年学术年会于6月27-30日在湖北省武汉市国际会展中心召开，来自国内900多位专家、学者和150位国外专家、学者出席会议，我公司也应邀参加。

在此次会议上，我公司展出了FUTURA流动分析仪和YSI-pro水质分析仪。与会专家对水质分析仪器，兴趣浓厚，与我公司工程师做了亲切详尽的交流。

在此次会议上，我公司还做了题为“离子分析技术在水污染研究领域的最新突破——全自动间断化学分析仪”的专题介绍。为与会专家介绍介绍了FUTURA流动

分析仪和SmartChem系列全自动化学分析仪的性能，工作原理，以及在水污染研究中应用的具体实例与现状。对流动分析仪和全自动化学分析仪各自适用的研究做了详细的分析，认为将两套仪器结合起来，是水污染领域研究的最佳配置。



理加公司参加第五届现代生态学讲座

2009年6月26日上午，第五届现代生态学讲座在兰州举行。来自美国、加拿大及国内植物生态、农业生态、恢复生态、景观生态、全

球变化生态学、湖泊生态、入侵生态、生态系统管理等领域的25位特邀专家和200多位代表参加此次会议。

我公司应兰州大学邀请参加了本次学术会议，向与会代表展出了我公司代理的LGR的温室气体分析仪等多台仪器，并向大家作了详细的激光稳定性同位素分析仪。代表们对这些仪器表现出浓厚的兴趣，我们也向代表们详细的介绍仪器的性能和在目前研究中的主要应用。



理加联合科技有限公司

地址：北京市海淀区上地信息路甲28号科实大厦B座08C 电话：010-5129 2601 传真：010-8289 9770
E-mail: info@li-ca.com 网址: www.li-ca.com

全自动化学分析仪及其在研究中的应用



Smartchem200

产品优点

- 多参数同时测量
- 试剂消耗量少, 节约成本, 减少污染
- 样品无交叉污染, 实现了真正的高精度
- 全自动化测量
- 内百余种测量方法, 用户可以自行增加
- 测量速度快
- 软件操作简单, 图形显示, 一目了然



Smartchem100



Smartchem300



Smartchem140



Smartchem 全自动化学分析仪

Smartchem 全自动化学分析仪又叫离散式化学分析仪和间断式化学分析仪。

是离子分析领域的新突破, 是湿化学分析仪中的最新产品, 测量全过程由电脑控制, 自动化程度高, 操作过程简易。其检测分析结果精确可靠, 符合 ISO、AOAC、BATF、USEPA、AFNOR、COFRAC 等国际认证标准。

广泛应用于水质监测(包含海水, 生活污水, 工业废水, 地下水, 河水, 饮用水等), 土壤化学成分分析, 植物成分分析, 食品分析以及医疗等多个领域。是目前世界上最新一代最先进的全自动化学分析仪, 目前全世界有超过 10000 台 SmartChem 在各行各业为人类服务。

测量参数

- 水质监测: 酸度、碱度、氨氮、COD、氯化物、氯、铬、氰化物、氟化物、硬度、硝酸盐、亚硝酸盐、挥发酚、磷酸盐、硅酸盐、硫酸盐、总凯氏氮、总凯氏磷、铝、铁、锰、尿素
- 土壤 & 植物分析: 氨氮、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、总氮、总磷、氯化物、硼、钙、镁、赖氨酸、尿素
- 饲料 & 肥料分析: 氨氮或蛋白质、钙、磷酸盐、总氮、总磷、尿素
- 烟草分析: 氨氮、氯化物、尼古丁、硝酸盐、磷酸盐、烟中氰化物和甲醛
- 酒类分析: 葡萄糖、果糖、蔗糖、苹果酸、tartaric acid、醋酸、葡(萄)糖酸、铁、铜、总酸度、pH、总二氧化硫、游离二氧化硫、PANOPA、氨氮
- 其它未注明的应用领域, 可以咨询我们的技术人员。

我公司工程师于 2009 年 4 月去意大利 AMS 接受 Smartchem 仪器高级维修培训。经过 AMS 的考核, 向理加联合科技有限公司颁发了维修资质, 从此 SMARTCHEM 的用户可以享受在中国进行维修的方便快捷的服务。

部分近期发表文献

- Steven W. Van Ginkel *et al.* Kinetics of nitrate and perchlorate reduction in ion-exchange brine using the membrane biofilm reactor (MBfR) *Water Research* 42 (2008) 4197-4205
- Jang K. Kim *et al.* Physiological activity of Porphyra in relation to eulittoral zonation *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 365 (2008) 75-85
- Germaine Joseph *et al.* Soil nitrogen leaching losses in response to freeze-thaw cycles *Soil Biology & Biochemistry* 40 (2008) 1947-1953
- Jana Albrechtova *et al.* Spectral analysis of coniferous foliage and possible links to soil chemistry: Are spectral chlorophyll indices related to forestfloor dissolved organic C and N? *Science of The Total Environment* 404 (2008) 424-432

CO₂-H₂O气体稳定同位素廓线测量系统

—— (¹³C/¹²C, D/H和¹⁸O/¹⁶O) 的长期监测

稳定同位素的测定广泛应用于多种研究项目中，而其中 ¹³C/¹²C, D/H 和 ¹⁸O/¹⁶O 比率的研究则可以广泛应用在生态学、水文水利、碳循环、植物水分利用、气候变化等研究方向。也正因此，同位素质谱仪等设备得到了广泛的应用，然而，同位素质谱仪存在以下几个方面的不足：①环境条件要求稳定一致，因此无法应用在野外研究，从而造成了数据代表性和滞后性的问题；②无法进行连续测定，从而无法实时了解同位素比率的动态变化；③仪器成本非常高，操作与运行成本也给科学家应用其进行广泛的研究带来了困难。

为了解决以上问题，1994年美国LGR公司首次研发了激光分析仪，解决了低浓度气体无法测定的难题。并将该技术应用于同位素研究，在世界上第一次推出了激光同位素分析仪，在经过室内和野外的长期测试之后，技术上取得了比较大的突破，并将气体测量频率提高到了1Hz，从而基本解决了气体同位素的连续同态监测的技术难题。为这方面的研究奠定了坚实的基础，可以预见，在仪器设备与技术改进的同时，该领域的科学研究也将取得长足的进步与突破。



三、测量模式：

在单点同位素气体测定无法满足实验需求的情况下，增加多路气体测定配件，从而实现多点测量与气体采集，以及廓线测定。同时还要考虑到进气口气体冷凝、多路采集的时滞和数据采集与集成与整合等问题。系统安装流程图如右图所示。

性能指标

CO₂ 测量范围：300-900ppm

CO₂ 重复性 / 精度：0.25‰ for ¹³C/¹²C

H₂O 测量范围：4ppt- 饱和

H₂O 重复性 / 精度：0.15‰ for ¹⁸O/¹⁶O; 0.5‰ for D/H

采样间隔：1Hz

数据输出：RS-232 与网络接口

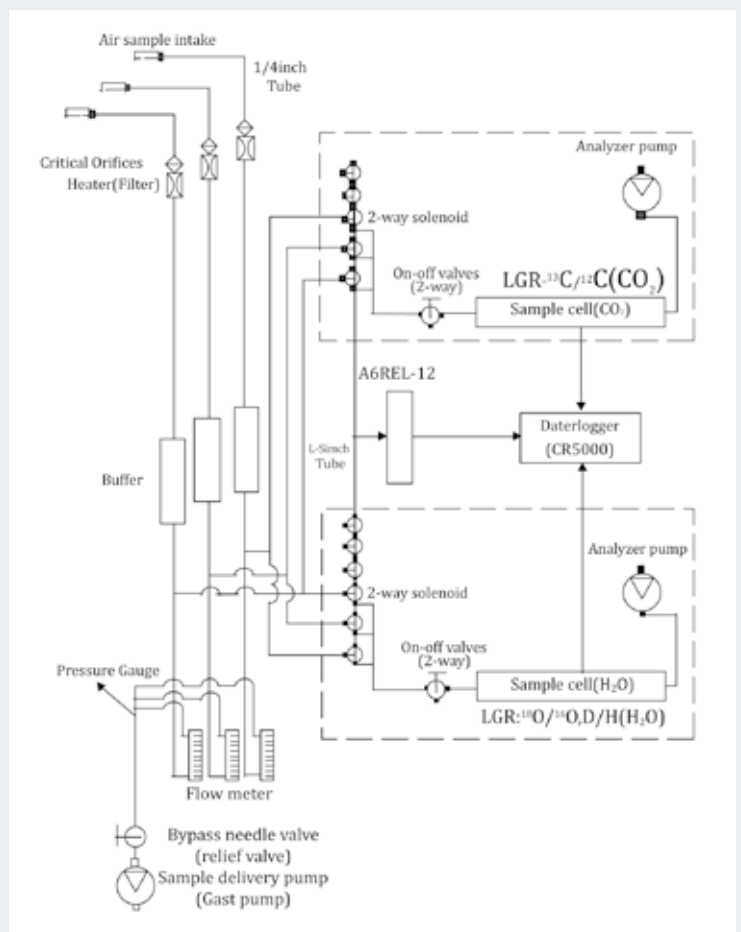
数据存储：40G 硬盘内置

显示：12 寸液晶显示

多路采集器：16 通道多路器，可软件控制或硬件控制

样品温度：0-50°C

电源需求：120W



激光同位素廓线测量系统模式图