

CO₂ 及其碳同位素比值高精度检测研究*李相贤 徐亮[†] 高闽光 童晶晶 金岭 李胜 魏秀丽 冯明春

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

(2013年5月6日收到; 2013年5月29日收到修改稿)

改进了一种基于傅里叶变换红外光谱法测量 CO₂ 气体的装置, 改进后的装置能够提高 CO₂ 检测精度, 并能同时测量 CO₂ 碳同位素比值. 研究了温度和压力对 CO₂ 浓度值和 CO₂ 碳同位素比值测量的影响规律. 利用该装置连续测量了标准 CO₂ 气体和环境大气, 对标准 CO₂ 气体测量得到的 CO₂ 浓度值及其碳同位素比值进行温度和压力影响修正, 获得了较好的精度和准确度.

关键词: 光谱学, 同位素比值, 傅里叶变换红外光谱, 二氧化碳

PACS: 02.70.Hm, 07.05.Fb, 42.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.62.180203

1 引言

近年来, CO₂ 气体作为产生温室效应最主要的温室气体所带来的全球气候问题, 正日益受到人们的关注. 政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 第四次科学评估报告指出^[1], 自 1750 年工业革命以来, 大气中 CO₂ 浓度增加产生的辐射强迫为 (1.66±0.17) W/m², 约占所有长寿命温室气体产生辐射强迫的 63%. 美国环境保护署 (EPA) 认定 CO₂ 气体为空气污染物. 根据 IPCC 的报告, 人类排放 CO₂ 的主要来源是化石燃料燃烧, CO₂ 排放在海洋、陆地和大气间循环, 但是大约一半化石燃料燃烧排放的 CO₂ 积累在大气中. 因此, 为了更好地研究 CO₂ 源、汇和输送规律, 了解全球碳循环收支, 研究 CO₂ 气体浓度及其碳同位素比值高精度监测方法, 实现大气中 CO₂ 气体浓度及其碳同位素比值的高精度, 连续测量便显得尤为重要.

CO₂ 连续监测可以追溯到 20 世纪 50 年代^[2]. 目前, 在全球大气监测系统 (GAW) 中, CO₂ 浓度测量的主要方法是气象色谱法和非分散红外法 (NDIR). 在我国大气本底监测站, 大气 CO₂ 浓度主要由 NDIR 和高精度气象色谱氢火焰离子化检测

(GC-FID) 两种方法在现场同时连续测量^[3-6]; 大气 CO₂ 的 δ¹³CO₂ 值测量则采用 Flask 瓶采集样品, 在实验室用同位素比率质谱仪 (IRMS) 分析. 气象色谱法具有较高的检测精度和准确度, 但是气象色谱法要求取样预处理, 因此无法实现连续测量; NDIR 可以实现连续测量, 但是为了得到精度和准确度较高的高质量数据, 却需要频繁校准. 同位素质谱法测量大气 CO₂ 的 δ¹³CO₂ 值也具有高精度和高准确度的优点, 但是, 该方法所要求的取样预处理限制了连续测量的需求, 另外, 同位素质谱法也无法对同位素异构体进行精确测量^[7]. 近年来, 很多光谱测量技术备受研究者的青睐, 国内外有大量使用激光光谱法检测大气 CO₂ 或大气 δ¹³CO₂ 值的报道^[8-10]. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术是近年来发展起来的一门综合光学检测技术, 该技术由于其自身独特的优势, 在多种领域得到了广泛应用^[11-14]. 徐亮等^[15-17] 利用 FTIR 技术测量了大气中的 CO₂ 气体浓度. 然而, 基于 FTIR 的这些应用, 检测精度相对较低, 远远不能满足世界气象组织 (WMO) 的 GAW 对大气本底站大气背景检测所提出的检测精度要求.

本文改进了一种基于 FTIR 技术的 CO₂ 测量装置, 该装置可以提高 CO₂ 测量精度, 并能同时测

* 国家自然科学基金 (批准号: 41105022)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB05040500, XDB05050300) 和“十二五”农村领域国家科技计划 (批准号: 2012BAJ24B02-5) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: lixx@aiofm.ac.cn, xuliang@aiofm.ac.cn

量 $\delta^{13}\text{CO}_2$, 为今后 FTIR 技术在大气本底站检测中的应用奠定了基础.

2 实验装置及光谱数据分析

2.1 实验装置及气体流程

如图 1 所示, 实验装置在前期工作^[18]的基础上进行了改进. 实验装置主要由 FTIR 光谱仪, 气体多次反射池, 密封箱, 干燥系统, 温、压监控系统和微机系统组成. 实验装置采用自制的傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 1 cm^{-1} , 选用 Happ-Genzel 截

止函数. 红外光源为 SiC 棒, 工作电压为 12 V, 工作温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$. 探测器为液氮制冷 InSb 探测器, 响应波段为 $1800\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. 多次反射池光程为 9 m, 体积为 3 L. 多次反射池外包有加热带, 加热功率为 50 W, 加热带在温控装置调控下保持某一恒定温度加热, 可以使反射池内气体温度保持相对恒定状态. 反射池内置有高精度温度传感器和压力传感器, 可以实时监测气体池内气体温度和压力. 光谱仪和多次反射池置于密封箱内. 测量的红外光谱及温度气压数据保存在微机系统中, 并作为定量分析的原始数据.

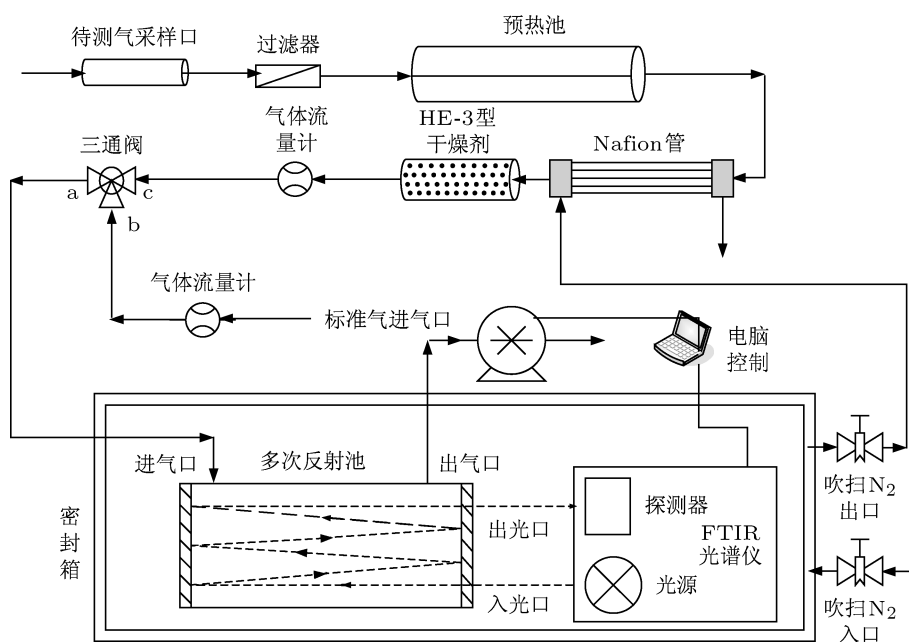


图 1 实验装置及仪器简图

气体流程如图 1 所示. 测量环境大气时, 关闭三通阀的 a-b 气流方向, 抽气泵通过电脑控制, 对多次反射池抽气. 每个测量周期内, 真空泵先抽气 1 min 后自动关闭, 然后稳定 8 min, 待测空气通过采样口, 经过过滤器滤除灰尘杂质后进入预热池, 先在预热池内预热到 $27.5\text{ }^\circ\text{C}$, 再经过 Nafion 干燥管和 HE-3 型化学干燥剂的干燥后经三通阀 a-c 气流方向进入多次反射池. 反复试验证明, 8 min 稳定时间可以保证进入反射池内气体的露点温度约为 $-40\text{ }^\circ\text{C}$, 气体温度恒定为 $27.2\text{ }^\circ\text{C}$. 气体稳定结束后, 采集分析软件自动采集光谱, 光谱扫描次数可以设置. 光谱采集结束后, 电脑自动计算测量组分浓度, 同时, 抽气泵启动开始下一个测量周期. 测量标准气体时, 关闭三通阀的 a-c 气流方向, 标准气体经气

体流量计控制流量后, 经过三通阀 a-b 方向充入多次反射池. 在测量标准气体或环境大气的过程中, 始终保持以 0.2 L/min 的高纯氮气连续吹扫密封箱, 保证整个光路上没有残余的水汽和 CO_2 气体, 以排除外界干扰带来的测量误差. 经密封箱排出的高纯氮气作为 Nafion 管的反吹干燥气. 温度气压监测系统实时监测样品池内的气体温度以及气压变化.

2.2 光谱定量分析

图 2 所示为本实验装置测得的经过干燥处理和未经干燥处理的洁净空气的透过率谱. 比较两条透过率光谱可以看出, 经过干燥处理后, 在 $2000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内, 主要温室气体 H_2O , CO 以及 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的吸收峰位置可以清晰地分辨

开来. 红外吸收频率依赖于原子质量, $^{13}\text{CO}_2$ 的 ν_3 振转光谱带偏移 $^{12}\text{CO}_2$ 的母光谱带 66 cm^{-1} , 因此, $^{13}\text{CO}_2$ 也可以从 CO_2 中清晰地分辨开来.

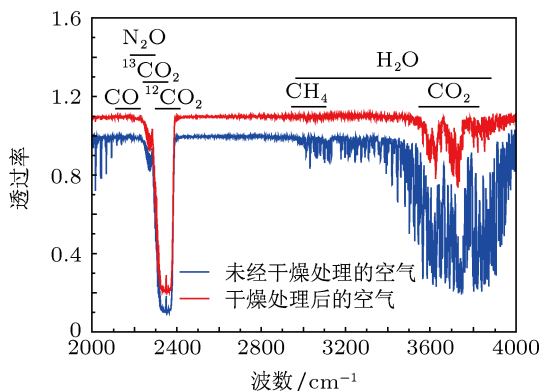


图2 9 m 吸收光程, 2000—4000 cm^{-1} 波段范围内洁净空气的透过率光谱, 以及主要温室气体, H_2O , CO 以及 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的吸收峰位置

光谱定量分析是基于测量光谱与模拟光谱在所选择的分析波段内进行非线性最小二乘法多次迭代拟合的过程. 借助 HITRAN 数据库提供的 CO_2 气体, $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的吸收线强、吸收线位置、吸收线宽以及温度和压力对展宽的影响等线性因子, 结合温度、压力等环境参数, 以及仪器分辨率和仪器线型等参数, 由 malt 算法模拟得到每种待测组分在分析波段范围内, 在实验温度和压力等环境条件下的吸收系数, 进而得到实验条件下的模拟光谱. 设定初始浓度参数, 由模拟光谱和实测光谱进行非线性最小二乘法多次迭代拟合至优值函数减小到最小, 最后得到 CO_2 气体, $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的浓度. 由得到的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的浓度信息可以计算出 CO_2 气体的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值. 在反演分析过程中, $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 分别作为两种独立的组分来对待. 在光谱定量分析中直接得到的是待测气体的摩尔浓度 C_i (mol/m^3), 由 $n/\nu = P/RT$ 可得摩尔分数浓度:

$$\chi = C/(P/RT), \quad (1)$$

这里 P 为多次反射池内被测气体的压力, T 为多次反射池内气体的温度, R 为气体摩尔常量. 由 (1) 式知, χ 为待测气体占整个空气中的摩尔分数. 因为待测气体中含有水汽, 可以得到干燥气体的实际摩尔分子数:

$$\chi_{\text{dry}} = \chi/(1 - \chi_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (2)$$

其中, $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 FTIR 光谱分析中得到的水汽摩尔分子数. 但是, 对于经过干燥处理后的空气来说,

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 通常非常小 ($< 10\text{ ppm}$), 因此在计算中通常忽略不计.

对于非线性最小二乘法迭代拟合, 通常需要迭代 5—10 次. 图 3 为本工作中各组分所选择的光谱拟合波段. 如图 3(a) 所示, 分析 CO_2 所选波段区间为 $2120\text{—}2250\text{ cm}^{-1}$, 图中分辨出了该波段区间内洁净干燥空气中的 CO_2 和 H_2O 透过率谱, 图中还显示了模拟透过率光谱和实测透过率光谱以及残差谱. 如图 3(b) 所示, 分析 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 两种同位素分子所选波段区间为 $2150\text{—}2310\text{ cm}^{-1}$, 图中分辨出了该波段区间内洁净干燥空气中的 $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ 同位素分子和 H_2O 的透过率谱, 图中还显示了模拟透过率光谱和实测透过率光谱以及残差谱.

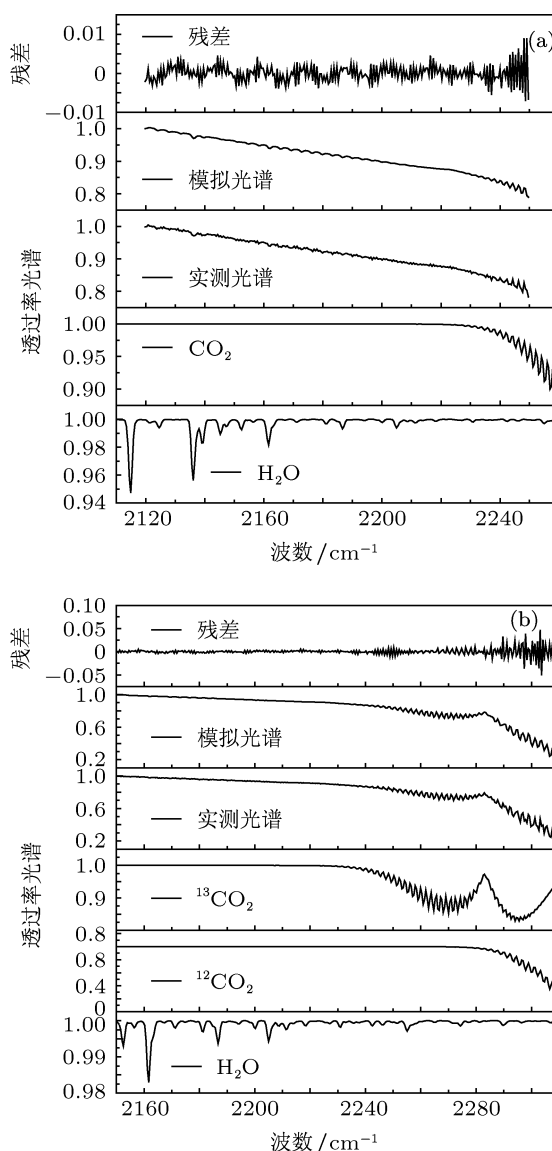


图3 非线性最小二乘法对各组分的拟合波段 (a) 拟合 H_2O 和 CO_2 气体的波段区间 $2120\text{—}2250\text{ cm}^{-1}$; (b) 拟合 H_2O , $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的波段区间 $2150\text{—}2310\text{ cm}^{-1}$

由以上分析可以看出: H_2O 分子吸收存在于所有的分析波段区间内, 因此, 为了提高检测精度, 排除水汽吸收的影响, 必须对待测气体进行干燥处理.

3 精度、准确度及温度、压力影响分析

3.1 精度和准确度

精度可以通过重复性或可再现性来表述. 重复性是指在实验温度、气压和湿度等实验环境条件恒定的情况下, 同一实验仪器在同一实验地点进行连续测量所得一系列实验数据的一致性. 可再现性是指不同操作人员对同一实验仪器在不同实验地点、相同实验环境条件下所得一系列实验数据的一致性. 美国环境保护署 (EPA) 的环境科技验证报告指出, 精度值通常用一组类似连续测量产生的 RSD 值的百分数值来表示, 该参数是对绝对浓度测量结果的不确定性的一种度量. 比如: 对组分浓度和 CO_2 碳同位素比值恒定的洁净空气进行一组连续测量 T_1, T_2, \dots, T_n , 该组测量数据的标准偏差 σ 为

$$\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (T_k - \bar{T})^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

式中 \bar{T} 表示该组连续测量数据的平均值. RSD 由下式计算得出:

$$\text{RSD} = \left| \frac{\sigma}{\bar{T}} \right| \times 100\%. \quad (4)$$

EPA 的报告指出, 准确度是指待测组分真实值与测量值之间的偏差, 通常用相对准确度来表示. 相对准确度由下式确定:

$$A = \frac{|R - \bar{T}|}{R} \times 100\%, \quad (5)$$

式中 R 为待测组分浓度的真实值, \bar{T} 为一组测量数据的平均值.

3.2 温度和压力的影响

谱线线型受到温度和压力的影响. 气体的温度特性引起的谱线展宽为多普勒展宽. 由平衡态的统计力学, 可以得到多普勒光谱展宽的线型函数为

$$f(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\alpha_D \sqrt{\pi}} \exp \left[- \left(\frac{\nu - \nu_0}{\alpha_D} \right)^2 \right], \quad (6)$$

其中, α_D 为多普勒的半高全宽 (FWHM), 表达为

$$\alpha_D = \nu_0 \left(\frac{2kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, M 为分子量, c 为光速, ν_0 为吸收线中心频率.

从 (7) 式可以看到, 随着温度的升高, 分子运动加快, 光谱线多普勒频移更显著, 半宽度增大. 而且质量越轻的分子, 多普勒展宽也越明显.

气体的压力特性引起的展宽为压力展宽. 由于压力展宽的复杂性, 至今都没有这一问题的精确解. 从强碰撞近似理论出发, 假设分子作用 (碰撞、原子耦合) 的时间与两次作用时间间隔相比可以忽略, 并假设一次作用只发生在两个分子之间, 可得到线型因子 $f(\nu - \nu_0)$ 为

$$f(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\delta_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \delta_L^2}, \quad (8)$$

ν_0 为中心频率, δ_L 为 FWHM.

HITRAN2004 数据库中提供了 296 K, 1013 mbar 条件下的 CO_2 , $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的吸收线强. 文献 [19] 从理论上详细分析了温度和压力对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响.

4 实验结果与讨论

4.1 温度和压力的影响规律

本文 3.2 部分以及文献 [18] 从理论上分析了温度和压力变化对分子吸收线强和线宽的影响. 本部分将通过两种实验方法探索温度和压力对 CO_2 气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响规律.

一种方法是借用文献 [18] 中的逆推法. 在恒定温度和压力下采集一组光谱, 在反演运算时, 首先保持程序设置中压力恒定不变, 通过改变程序设置中的温度来研究 CO_2 气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值受温度变化的影响规律. 图 4(a) 和 (b) 分别为同一光谱在相同压力、不同温度设置下的 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值. 同样方法得到了相同温度、不同压力设置下的 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值, 如图 5(a) 和 (b) 所示. 比较图 4(a) 和图 5(a) 可以看出, 单位温度和单位压力变化带来的 CO_2 气体浓度值的变化分别为 0.39 和 0.43, CO_2 气体浓度值受单位温度和单位压力变化影响相差不大, 且与程序设置的温度和压力变化均成反比关系. 比较图 4(b) 和图 5(b) 可以看出, 单位温度和单位压力变化带来的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化分别为 14.36 和 0.39, 单位温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响远远超过单位压力变化的影响, 且与程序设置的温度和压力变化均成正比关系.

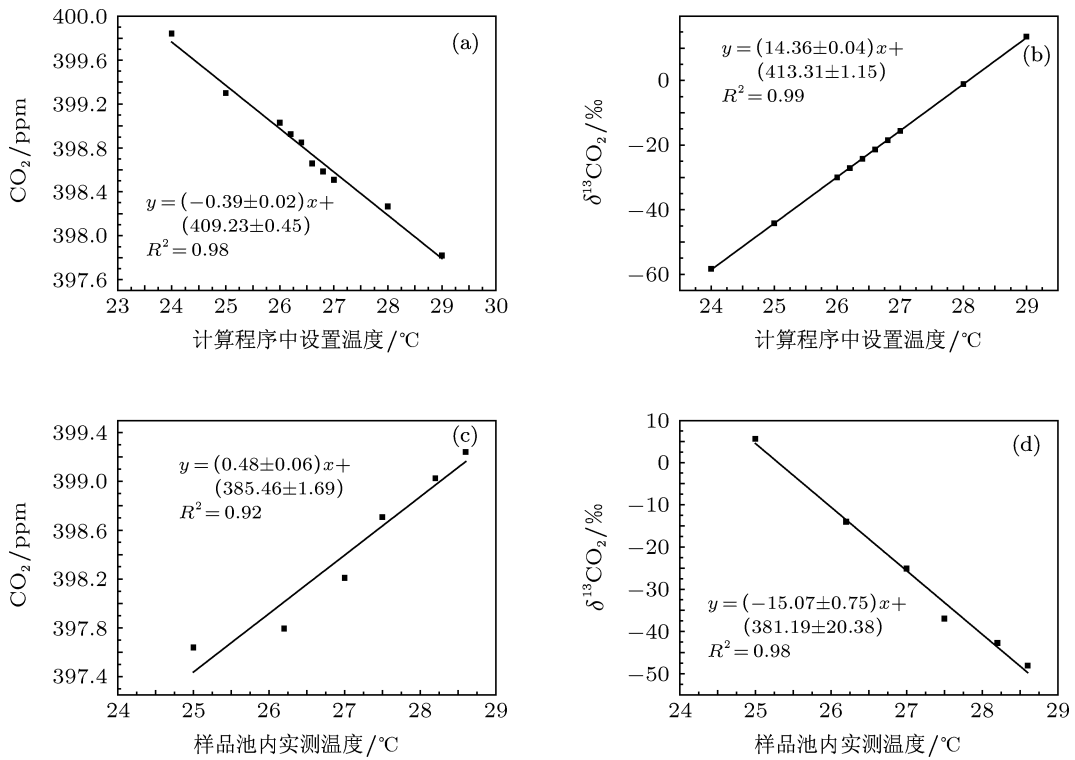


图4 温度变化对 CO_2 气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响 (a) 计算程序中设置温度对 CO_2 气体浓度的影响; (b) 计算程序中设置温度对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响; (c) 样品池温度变化对 CO_2 气体浓度的影响; (d) 样品池温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响

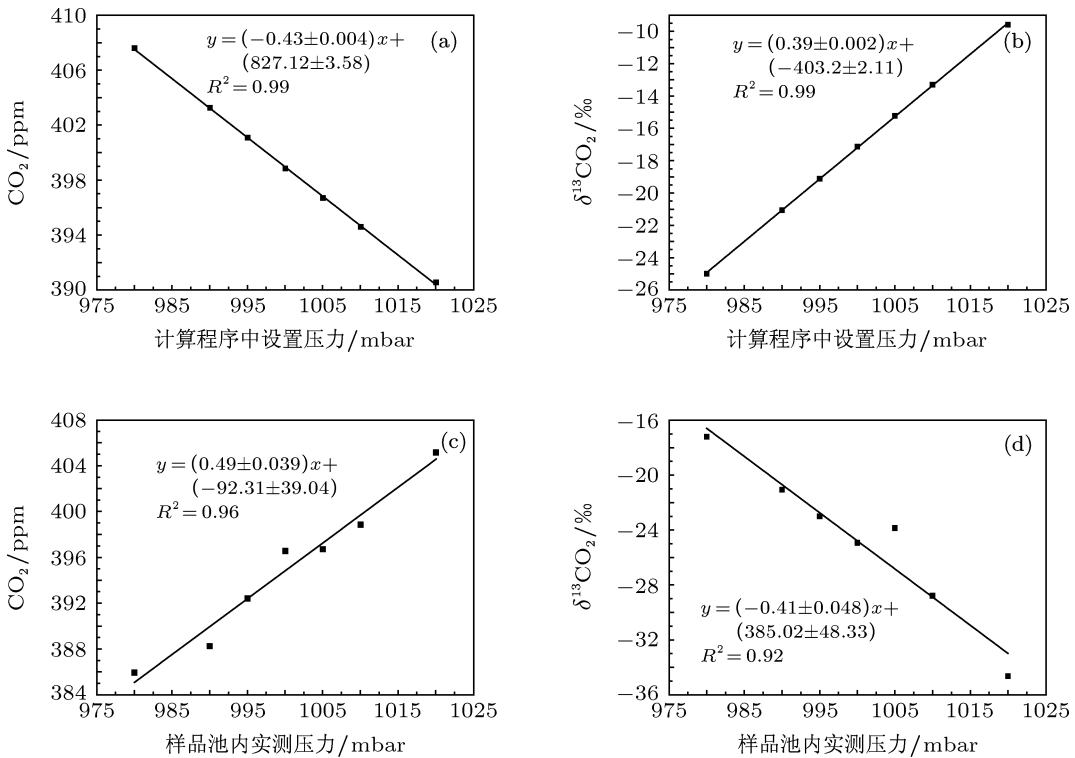


图5 压力变化对 CO_2 气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响 (a) 计算程序中设置压力对 CO_2 气体浓度的影响; (b) 计算程序中设置压力对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响; (c) 样品池压力变化对 CO_2 气体浓度的影响; (d) 样品池压力变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响

第二种方法是通过改变样品池中的实际温度和压力来研究 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值受温度和压力变化的影响规律. 图 4(c) 和 (d) 为样品池实际压力保持恒定, 改变样品池中实际温度得到的 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值随实际温度变化而变化的规律. 同样, 图 5(c) 和 (d) 为样品池内实际温度保持恒定不变, 改变样品池中实际压力而得到的 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值随实际压力变化而变化的规律. 比较图 4(c) 和图 5(c) 可以看出, 单位温度和单位压力变化带来的 CO_2 气体浓度值的变化分别为 0.48 和 0.49, CO_2 气体浓度值受单位温度和单位压力变化的影响相差不大, 且与实际温度和压力变化均成正比关系. 比较图 4(d) 和图 5(d) 可以看出, 单位温度和单位压力变化带来的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化分别为 15.07 和 0.41, 单位温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响远远超过单位压力变化的影响, 且与实际温度和压力均成反比关系.

分别比较图 4(a) 和 (c), 图 4(b) 和 (d), 图 5(a) 和 (c) 以及图 5(b) 和 (d), 可以看出程序设置中温度和压力变化对 CO_2 气体浓度值的反比关系, 与样品池中实际温度和压力变化对 CO_2 气体浓度值的正比关系, 其实质是一致的; 同样, 程序设置中温度和压力变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的正比关系, 与样品池中实际温度和压力变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的反比关系, 其实质也是一致的. 而两种方法分别得到的单位温度和单位压力变化引起 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$

值的变化量存在微小差异, 主要原因是温度和压力测量装置本身存在误差, 温度和压力的测量值和真实值之间存在微小差异, 另外, 样品池内不同位置的的气体之间也存在温度差异. 考虑到这些因素对两种推理方法所带来的影响, 两种方法分别得到的单位温度和单位压力变化引起的 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化量也是一致的. 利用这些变化规律, 可以结合实验过程中实测样品池温度和压力, 对测量数据进行温度和压力修正以进一步提高检测精度和检测准确度.

4.2 标准气体检测分析

实验中对标准 CO_2 气体进行连续多次测量. 标准气体的 CO_2 浓度为 397 ppm, 标准气体的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值由南京土壤所同位素质谱仪检测的结果为 -21.78‰ , 在数据分析中, 将 IRMS 法测得的同位素比值视作标准气体的真实同位素比值. 图 6(a) 为测量的原始数据. 按照 4.1 部分探索的温度和压力对 CO_2 气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响规律, 结合实验中实测的温度和压力数据, 对图 6(a) 进行了温度和压力修正, 图 6(b) 为经过温度和压力修正后的数据. 表 1 列出了温度和压力修正前后标准气体连续测量数据的最大值、最小值、标准偏差以及精度和准确度的分析结果, 对比分析可以看出, 温度和压力修正后, 检测精度和检测准确度都有相应提高.

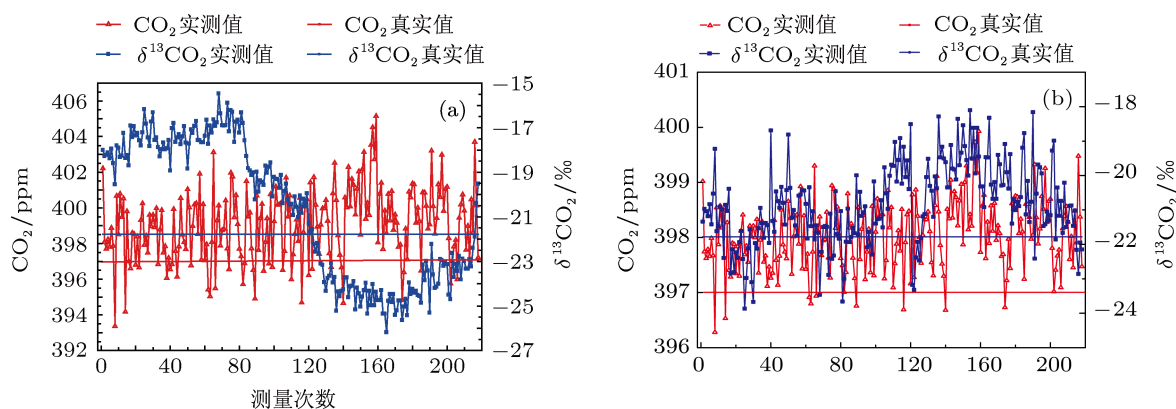


图 6 标准气体中 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的连续测量值及真实值 (a) 温度和压力修正前的测量数据; (b) 经过温度和压力修正后的测量值

表 1 标准气体连续多次测量值的数据分析 (温度和压力修正前后)

	组分	最大值	最小值	平均值	标准偏差	精度值 /%	准确度值 /%
修正前	CO_2/ppm	405.15	393.36	399.06	2.02	0.51	0.52
修正前	$\delta^{13}\text{CO}_2/\text{‰}$	-18.47	-29.18	-23.72	3.12	13.16	8.91
修正后	CO_2/ppm	399.93	396.28	398.04	0.63	0.16	0.26
修正后	$\delta^{13}\text{CO}_2/\text{‰}$	-18.10	23.87	-20.84	1.17	5.61	4.32

4.3 大气环境空气连续测量

2013年4月2日15:00至2013年4月3日16:00,在合肥科学岛实验室用该实验装置对环境大气中的 CO_2 气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值进行了连续测量,采样口为综合实验楼五楼实验室窗台.图7为该段时间内经过温度和压力修正之后的环境大气中 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的连续测量结果.数据显示, CO_2 气体浓度最大值出现在2013年4月3日凌晨6:00至8:00之间.科学岛园区三面环水,受外界污染影响相对较少,凌晨6:00至8:00之间为上班高峰期,该时间段内是岛内车流量高峰期,因此,分析认为该时间段内出现的 CO_2 气体浓度升高,主要为汽车尾气排放所致.汽车尾气排放所生成的 CO_2 中主要为 $^{12}\text{CO}_2$,因此,大气环境 CO_2 中, $^{12}\text{CO}_2$ 所占比例升高, $^{13}\text{CO}_2$ 比例相对降低, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值在该段时间内出现最小值.2013年4月3日天气晴朗,9:00时之后,岛内车流量明显减少,光合作用增强, CO_2 浓度开始降低.由于光合作用优先吸收 $^{12}\text{CO}_2$,大气 CO_2 中, $^{12}\text{CO}_2$ 所占比例减少, $^{13}\text{CO}_2$ 比例相对升高,因此,9:00时之后, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值开始逐渐升高.

5 总结

基于傅里叶变换红外光谱技术的大气 CO_2 检测是较为成熟的一项技术,而由于分子吸收受水汽吸收、温度和压力变化等因素的影响,其检测精度和准确度受到了一定的制约.为了弥补该缺陷,本

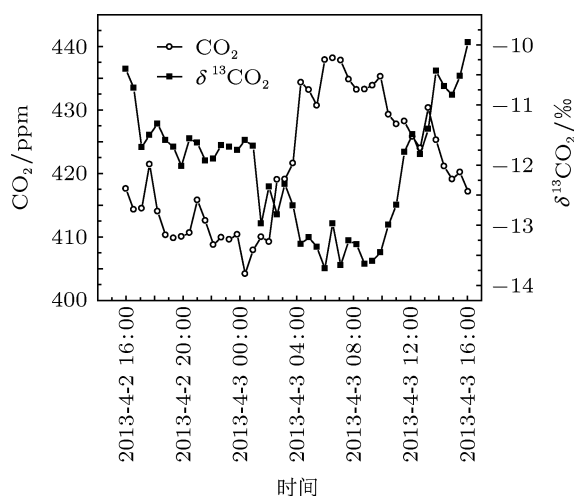


图7 环境大气中 CO_2 气体浓度值和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的连续测量值

文尝试设计一种新的大气 CO_2 傅里叶变换红外光谱检测装置,并探索了温度和压力变化对大气 CO_2 浓度值的影响规律,为傅里叶变换红外光谱技术在大气本底监测等高精度需求领域中的应用奠定了基础.另外,还探索了 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的检测方法及其精度影响因素.利用该实验装置分别对标准 CO_2 气体和环境大气进行了连续测量,获得了较好的结果.但是,除了影响检测精度的温度和压力这两个主要因素之外,还有影响测量精度的其他因子,比如:气体池内气体湍流变化,外界环境温度对池内气体温度的影响,水汽等其他干扰气体对待测组分的影响等.今后的工作中将对这些因素做深入探讨,以进一步提高本装置的检测精度.

- [1] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt K B, Tignor M, Miller H L 2007 *Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Cambridge: Cambridge University Press) p37
- [2] Keeling C D, Bacastow R B, Bainbridge A E, Ekdahl C A, Guenther P R, Waterman L S, Chin J F S 1976 *Tellus* **28** 538
- [3] Zhou L X, Tang J, Zhang X C, Ji J, Wang Z B 1998 *Acta Scientiae Circumstantiae* **18** 356 (in Chinese) [周凌晔, 汤洁, 张晓春, 季军, 王志邦 1998 环境科学学报 **18** 356]
- [4] Zhou L X 2001 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing University) (in Chinese) [周凌晔 2001 博士学位论文(北京: 北京大学)]
- [5] Zhou L X, Tang J, Wen Y P, Zhang X C, Nie H 2002 *Acta Scientiae Circumstantiae* **22** 135 (in Chinese) [周凌晔, 汤洁, 温玉璞, 张晓春, 卮虹 2002 环境科学学报 **22** 135]
- [6] Wen Y P, Xu X B, Shao Z Q, Ji B F, Zhu Q B 1993 *Quart. J. Appl. Meteorol.* **4** 476 (in Chinese) [温玉璞, 徐晓斌, 邵志清, 季秉法, 朱庆斌 1993 应用气象学报 **4** 476]
- [7] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P 2000 *Anal. Chem.* **72** 216
- [8] Castrillo A, Casa G, Palmieri A, Gianfrani L 2006 *Isotopes in Environmental and Health Studies* **42** 47
- [9] Saleska S R, Shorter J H, Herndon S, Jimenez R, Mcmanus J B, Munger J W, Nelson D D, Zahniser M S 2006 *Isotopes in Environmental and Health Studies* **42** 115
- [10] Bowling D R, Sargent S D, Tanner B D, Ehleringer J R 2003 *Agr. Forest Meteorol.* **118** 1
- [11] Liu Z M, Liu W Q, Gao M G, Tong J J, Zhang T S, Xu L, Wei X L, Jin L, Wang Y P, Chen J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5397 (in Chinese) [刘志明, 刘文清, 高闽光, 董晶晶, 张天舒, 徐亮, 魏秀丽, 金岭, 王亚萍, 陈军 2010 物理学报 **59** 5397]
- [12] Liu Z M, Liu W Q, Gao M G, Tong J J, Zhang T S, Xu L, Wei X L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4184
- [13] Wu J G 1994 *Techniques and Applications of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Vol. 1) (Beijing: Science and Technology Literature Press) p156 (in Chinese) [吴瑾光 1994 近代傅里叶变换红外光谱技术与应用(上卷)(北京: 科学技术文献出版社) 第156页]

- [14] Yang S, Li Y X, Ma Q Y, Xu X W, Niu P J, Li Y Z, Niu S L, Li H T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2256 (in Chinese) [杨帅, 李养贤, 马巧云, 徐学文, 牛萍娟, 李永章, 牛胜利, 李洪涛 2005 物理学报 **54** 2256]
- [15] Xu L, Liu J G, Gao M G, Lu Y H, Liu W Q, Wei X L, Zhu J, Zhang T S, Chen J 2007 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **27** 889 (in Chinese) [徐亮, 刘建国, 高闽光, 陆亦怀, 刘文清, 魏秀丽, 朱军, 张天舒, 陈军 2007 光谱学与光谱分析 **27** 889]
- [16] Xu L, Liu J G, Gao M G, Lu Y H, Liu W Q, Wei X L, Zhu J, Zhang T S, Chen J, Liu Z M, Wang J 2007 *Journal of Atmospheric and Environmental Optics* **2** 218 (in Chinese) [徐亮, 刘建国, 高闽光, 陆亦怀, 刘文清, 魏秀丽, 朱军, 张天舒, 陈军, 刘志明, 王君 2007 大气与环境光学学报 **2** 218]
- [17] Li X X, Gao M G, Xu L, Tong J J, Wei X L, Cheng S Y, Feng M C 2011 *Infrared Technology* **33** 473 (in Chinese) [李相贤, 高闽光, 徐亮, 童晶晶, 魏秀丽, 程巳阳, 冯明春 2011 红外技术 **33** 473]
- [18] Li X X, Gao M G, Xu L, Tong J J, Wei X L, Feng M C, Jin L, Wang Y P, Shi J G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 030202 (in Chinese) [李相贤, 高闽光, 徐亮, 童晶晶, 魏秀丽, 冯明春, 金岭, 王亚萍, 石建国 2013 物理学报 **62** 030202]

High-precision CO₂ and δ¹³CO₂ analysis*

Li Xiang-Xian Xu Liang[†] Gao Min-Guang Tong Jing-Jing Jin Ling Li Sheng
Wei Xiu-Li Feng Ming-Chun

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 6 May 2013; revised manuscript received 29 May 2013)

Abstract

An instrument based on Fourier transform infrared spectrometer is developed, which is capable of simultaneously measuring carbon dioxide (CO₂) and δ¹³CO₂ in a single air sample with higher precision. The temperature and pressure effect on the values of CO₂ and δ¹³CO₂ are investigated. Both the standard gas and air sample gas are continuously measured using this method. Precision and accuracy are improved by comparing with the measurements of standard gas after correction using the law of temperature and pressure effect on the values of CO₂ and δ¹³CO₂.

Keywords: spectroscopy, isotope ratio, Fourier transform infrared spectroscopy, carbon dioxide

PACS: 02.70.Hm, 07.05.Fb, 42.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.62.180203

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41105022), the "Strategic Priority Research Program" of the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. XDB05040500, XDB05050300) and the "Twelfth Five-Year" National Science and Technology Project in Rural Areas, China (Grant No. 2012BAJ24B02-5).

[†] Corresponding author. E-mail: lixx@aiofm.ac.cn, xuliang@aiofm.ac.cn