

基于傅里叶变换红外光谱法 CO₂ 气体碳同位素比检测研究*

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

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

(2012年6月4日收到; 2012年8月21日收到修改稿)

介绍了基于傅里叶变换红外技术检测 CO₂ 气体碳同位素比的新方法, 详细介绍了如何从 HITRAN 红外数据库中提取气体标准吸收截面; 介绍了基于非线性最小二乘法反演 CO₂ 气体碳同位素比和整套实验装置的组成及实验步骤. 从理论和实验分析两方面讨论了温度和气压变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响规律. 对于同一 CO₂ 标准气体, 采用 FTIR 和同位素质谱法两种技术进行了 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值对比检测, 两种测量技术的平均值差异仅为 0.25%. 从实验结果可以看出, FTIR 技术可以实现对 CO₂ 气体碳同位素比的检测.

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

DOI: 10.7498/aps.62.030202

1 引言

CO₂ 是大气中最重要的温室气体之一, 总的温室效应中二氧化碳的作用约占一半以上. 美国环境保护署认定, 二氧化碳等温室气体是空气污染物. 自然界中碳的同位素有 7 种 (¹⁰C, ¹¹C, ¹²C, ¹³C, ¹⁴C, ¹⁵C, ¹⁶C), 其中 ¹²C 和 ¹³C 为稳定性同位素, 分别占到 98.89% 和 1.11%. 由于氧元素存在 3 种稳定性同位素 (¹⁶O, ¹⁷O 和 ¹⁸O), 因此, CO₂ 分子存在 12 种稳定性同位素形式, 分子量分布在 44 到 49 之间. 而超过 99.98% 的 CO₂ 分子以 ¹²C¹⁶O¹⁶O (98.42%), ¹³C¹⁶O¹⁶O (1.09%), ¹²C¹⁶O¹⁸O (0.4%) 和 ¹²C¹⁶O¹⁷O (0.075%) 这 4 种同位素形式存在.

由于不同同位素存在不同的物理、化学、生物变化过程, 因此, 通过对同位素变化的分析研究, 可以得到仅仅分析分子浓度变化所不能得到的更多信息^[1]. 近年来, CO₂ 气体碳同位素比值检测技术在多个研究领域都得到了广泛应用. 譬如: 在环境科学和生态系统科学领域, 自然界中的能量转换过程大多会伴随产生 CO₂, 但不同的碳同位素反映

不同的反应过程, 揭示了土壤、植物等自然因素和各类人为活动的不同影响, CO₂ 碳同位素比是反映气候变化、生态系统气体交换及碳元素源与汇的有力依据^[2]; 在火山爆发预测研究中, 地壳释放气体可与地表上通过路径的岩石或其他液体反应, 因此, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的变化可以作为判断火山活动增强, 火山喷发预测的有效指标^[3-5]; 在医学诊断领域, 气体同位素检测还可以作为非入侵性医疗诊断, CO₂ 的同位素比值被认为幽门螺旋杆菌存在的标志物 (2005 年诺贝尔医学或生理学奖), 消化性溃疡和胃癌与这种细菌相关, 因此, 可以通过对人体呼出 CO₂ 气体 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值变化的检测来早期诊断消化性溃疡和胃癌等疾病^[6].

目前, CO₂ 碳同位素比值检测的传统方法是同位素质谱 (IRMS) 法. 国内研究 CO₂ 碳同位素技术多采用该方法, 且研究领域大多集中于土壤、地质、生态等领域. 曹亚澄等^[7] 利用一种带全自动预 GC 浓缩接口的同位素质谱计, 利用采样、浓缩和质谱测定技术测定了大气浓度下 N₂O, CH₄ 和 CO₂ 中的碳、氮、氧稳定性同位素比值. 同位素质谱法测量同位素的基本原理是依据分子质量不同所造

* 国家自然科学基金 (批准号: 41105022, 40905011) 和中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: Y022091131) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

成的弯曲路径不同而区分同位素分子. 该方法具有较高精确度和准确度的优势, 但是该方法却无法分辨分子质量相同的异构体, 比如: 分子量同为 45 的 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 将无法利用同位素质谱法进行分辨^[1]. 另外, 同位素质谱法检测需要取样预处理, 且仪器系统庞大、操作复杂, 尤其不适合实时的连续测量.

光谱技术是 CO_2 碳同位素比检测的重要方法. 检测 CO_2 碳同位素比的主要光谱方法有非分散红外光谱法、激光光谱法和傅里叶变换红外光谱法. 近年来, 国外有利用非分散红外光谱法^[8] 和激光光谱法^[9-11] 来检测 CO_2 碳同位素比的报道. 光谱方法可以克服传统方法中的采样和预处理问题, 而且能够实现在线实时检测. 但是, 非分散红外光谱法和激光光谱法一方面不能实现多组分同时检测, 另一方面检测精度及准确度受激光光源质量的影响较大. 傅里叶变换红外光谱技术是近年来迅速发展的一门综合性探测技术, 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^[12-15]. 本文基于傅里叶变换红外吸收 (FTIR) 光谱技术, 提出一种检测 CO_2 气体碳同位素比的新方法. 将待测气体抽入多次反射吸收池内, 由 FTIR 光谱仪测量出气体的透过率光谱. 根据实测的透过率光谱, 结合 HITRAN 数据库提供的标准吸收谱线, 利用非线性最小二乘 (NLLS) 算法, 通过自主开发的定量分析软件计算出 CO_2 气体碳同位素比值; 从理论和实验分析两方面讨论了温度和压力对 FTIR 法检测 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响规律, 该规律有利于 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值修正、提高检测精度和准确度; 利用 FTIR 技术对标准 CO_2 气体 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值进行了实际检测, 并与 IRMS 技术测得的同一标准 CO_2 气体 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值进行了对比分析, 显示了较好的一致性.

2 基本原理

2.1 碳同位素比的定义

国际上, 通常用 $\delta^{13}\text{C}$ 来表示碳同位素比

$$\delta^{13}\text{C} = [(R_{\text{sample}}^{13}/R_{\text{standard}}^{13}) - 1] \times 1000, \quad (1)$$

其中, $R^{13} = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, R_{sample}^{13} 表示被测样品的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比, R_{standard}^{13} 表示标准参考物质的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比, $\delta^{13}\text{C}$ 的单位为‰. 对于 $\delta^{13}\text{CO}_2$, 标准参考物质为国际原子能机构保存在维也纳的箭石属 (V-PDB)^[16]. 样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值大小表示该样

品中的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比与标准参考物质的差异程度, 比如 $\delta^{13}\text{CO}_2 < 0$, 则表示样品中 ^{12}C 所占比重高于标准物质中 ^{12}C 所占比重.

2.2 吸收截面

我们用的标准数据库为 HITRAN2004 数据库^[17], 该数据库包含了 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 分子的红外标准吸收线强. 图 1 显示了在 296 K, 1013 mbar (1 mbar = 10^2 Pa) 条件下, 由 HITRAN 数据库得到的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的高分辨率吸收谱线. 表 1 给出了 HITRAN2004 分子光谱数据库中, 每条谱线的 20 个参数具体记录格式.

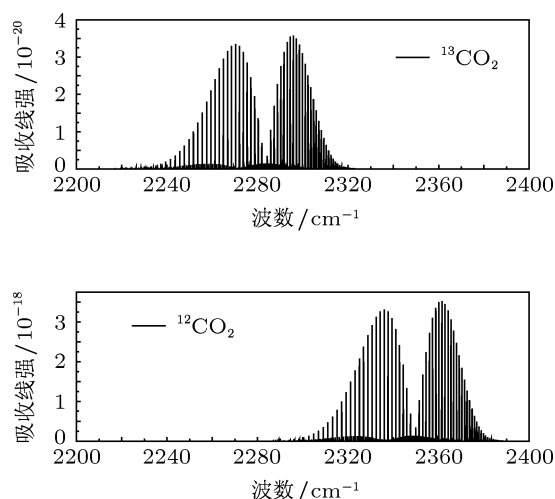


图 1 296 K, 1013 mbar 条件下的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 高分辨率线强

HITRAN 数据库中直接给出的是谱线在气压为 1013 mbar, 温度为 296 K 时的线强. 根据量子力学, 对实际温度 T 下的气体分子线强按照下式修正:

$$S(T) = S(T_{\text{ref}}) \exp\left(-c_1 \cdot E_0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) \times \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{1 - \exp\left(-\frac{c_1 V_0}{T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{c_1 V_0}{T_{\text{ref}}}\right)}, \quad (2)$$

其中, T 为计算时温度, T_{ref} 为参考温度 (一般设常温温度 296 K); $Q(T)$ 为总配分函数. 除总配分函数外的参数都可以从 HITRAN 数据库中直接获得. 忽略能级之间的相互影响, 可得^[18,19]:

$$Q(T) = Q_{\text{elec}}(T) Q_{\text{vib}}(T) Q_{\text{rot}}(T), \quad (3)$$

其中 $Q_{\text{elec}}(T)$ 为电子态配分函数, $Q_{\text{vib}}(T)$ 为振动配分函数, $Q_{\text{rot}}(T)$ 为转动配分函数. 所研究的红

外光谱是确定电子态下的振转光谱, $Q_{\text{elec}}(T)$ 是一确定值.

表 1 HITRAN2004 数据库中谱线参数表

| 名称 | 符号表示 | 字符数 | 数据类型 |
|----------|---|-------|-----------|
| 分子编号 | M | 2/2 | 整型 |
| 同位素编号 | I | 1/1 | 整型 |
| 谱线跃迁频率 | ν/cm^{-1} | 12/12 | 实型 |
| 谱线线强 | S/cm^{-1} | 10/10 | 实型 |
| 跃迁偶极矩平方 | R/Debye^2 | 10/0 | 实型 |
| 爱因斯坦系数 | A/s^{-1} | 0/10 | 实型 |
| 空气展宽半宽度 | $\gamma/\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ | 5/5 | 实型 |
| 自展宽半宽度 | $\gamma/\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ | 5/5 | 实型 |
| 跃迁低态能级 | E''/cm^{-1} | 10/10 | 实型 |
| 温度依赖系数 | N | 4/4 | 实型 |
| 波数漂移 | $\delta\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ | 8/8 | 实型 |
| 高能态全量子数 | V' | 3/15 | Hollerith |
| 低能态全量子数 | V'' | 3/15 | Hollerith |
| 高能态局域量子数 | Q' | 9/15 | Hollerith |
| 低能态局域量子数 | Q'' | 9/15 | hollerith |
| 不确定指数 | I_{err} | 3/6 | 整型 |
| 参考文献数 | I_{ref} | 6/12 | 整型 |
| 谱线标识符 | * | 0/1 | 字符型 |
| 高能态统计权重 | g' | 0/7 | 实型 |
| 低能态统计权重 | g'' | 0/7 | 实型 |

通过谐振子模型计算 $Q_{\text{vib}}(T)$

$$Q_{\text{vib}} = \prod_i [1 - \exp(-h\omega_i/kT)]^{-d_i}, \quad (4)$$

其中 ω_i 是模式 i 的基频, d_i 是简并度.

转动配分函数的温度依赖关系可以近似为

$$Q_{\text{rot}}(T) = Q_{\text{rot}}(T_{\text{ref}})(T/T_{\text{ref}})^m. \quad (5)$$

指数因子 m 对于线性分子为 1, 非对称分子取 1.5. 所以 (3) 式中:

$$\frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} = \frac{Q_{\text{vib}}(T_{\text{ref}})Q_{\text{rot}}(T_{\text{ref}})}{Q_{\text{vib}}(T)Q_{\text{rot}}(T)}. \quad (6)$$

温度不但影响分子线强, 还影响谱线展宽. 考虑由于分子热运动导致的多普勒展宽 (高斯线型)、由于分子碰撞引起的分子能级不确定性导致的压力展宽 (洛伦兹线型) 和由于干涉图的截断导致的展宽 (仪器线型函数 $\text{ILS}(\nu)$), 可以得到与测量光谱

匹配的分子吸收截面

$$\sigma(\nu) = S(T) \otimes f_L(\nu) \otimes f_G(\nu) \otimes \text{ILS}(\nu), \quad (7)$$

其中

$$f_L(\nu) = \frac{\alpha_L/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2}, \quad (8)$$

$$\alpha_L = \left(\frac{296}{T}\right)^n (\gamma_{\text{air}} \cdot (p - p_s) + \gamma_{\text{self}} \cdot p_s), \quad (9)$$

$$f_G(\nu) = \frac{1}{\alpha_G\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\alpha_G^2}\right), \quad (10)$$

$$\alpha_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (11)$$

2.3 定量分析

在定量分析中, 两种同位素分子 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 分别被看成两种独立的分子总类. 首先, 借助 HITRAN 数据库提供的标准线强, 结合实验条件, 比如: 温度、气压、仪器分辨率和仪器线型等信息拟合生成校准光谱. 进而采用非线性最小二乘法 (NLLS), 将计算机拟合校准谱与实际测量谱进行迭代拟合, 最后得到两种同位素分子的浓度, 从而根据 (1) 式计算出 CO_2 气体的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值. 整个反演分析过程如图 2. 为了求得两种同位素分子的浓度, 需要通过输入初始参数迭代而将优值函数减少到最小, 即: 使计算机拟合值与测量值的误差平方和最小. 如果残差没有达到最小, 则修改初始参数值并重复前一步的计算, 直到得到使残差最小的一个浓度值. 定义此时的优值函数表达式为

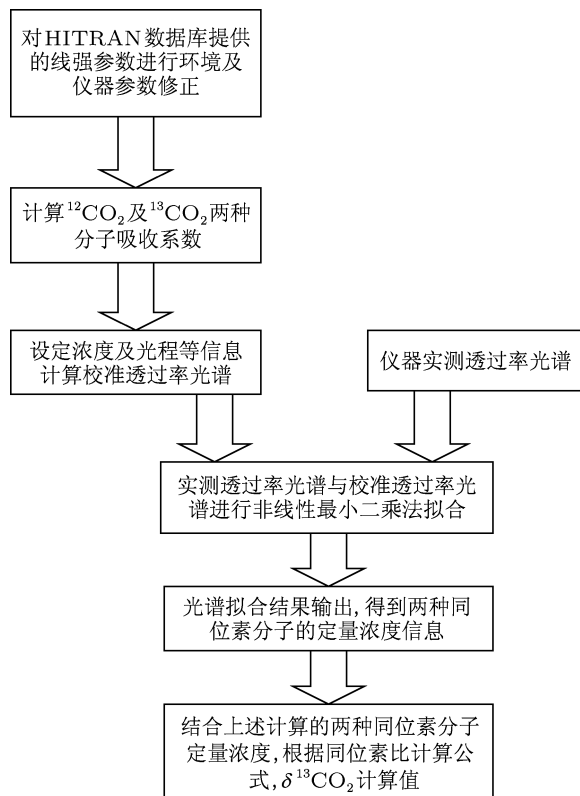
$$S(R, \delta, c, a) = \sum_n [I_d(\nu_n) - I_m(\nu : R, \delta, c, a)]^2, \quad (12)$$

其中 $I_d(\nu_n)$ 为测量透过率光谱, $I_m(\nu : R, \delta, \{c\}, \{a\})$ 为计算透过率光谱.

2.4 温度和气压对定量分析的影响

待测气体的温度和气压变化会影响吸收光谱的线强, 以及转动光谱线型及线宽的变化. 下面将通过温度和气压变化对吸收光谱线强和线宽影响的分析来讨论温压变化对定量分析的影响.

当采样压力保持不变, 只改变温度时, 由 2.2 节中 (2) 式和 (5) 式分析可知: $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 两种分子的线强都会随温度的升高而增强. 图 3 是结合 HITRAN 数据库合成的保持气压为 1013 mbar 不变、5 个不同温度状态下的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 吸收线强. 图 3(a) 为对应波数为 2259.43 cm^{-1} 附近的 CO_2


 图2 FTIR法定量分析 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的流程简图

气体吸收线强, 图 3(b) 为对应波数为 2311.10 cm^{-1} 附近的 CO_2 气体吸收线强. 由图 1 可知: 图 3(a) 和图 3(b) 分别对应 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的吸收线强. 由图 3 也可以清楚地看出 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 两种分子的线强都随温度的升高而增强. 根据量子力学, 结合 (2), (4), (5) 和 (6) 式分析知, 由于 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 碳元素电子数的差异, 当升高相同温差时, $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的线强增幅更大.

改变温度不但影响线强, 还影响线宽. 当保持气压不变, 只改变温度时, 考虑由于分子热运动导致的多普勒展宽 (高斯线型). 由 (11) 式知

$$\alpha_G = \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (13)$$

式中 m 为分子质量, 显然, $m^{13}\text{CO}_2 > m^{12}\text{CO}_2$. 即: 当气压不变, 升高相同温差时, $^{12}\text{CO}_2$ 造成的多普勒展宽变化大于 $^{13}\text{CO}_2$ 引起的多普勒展宽变化.

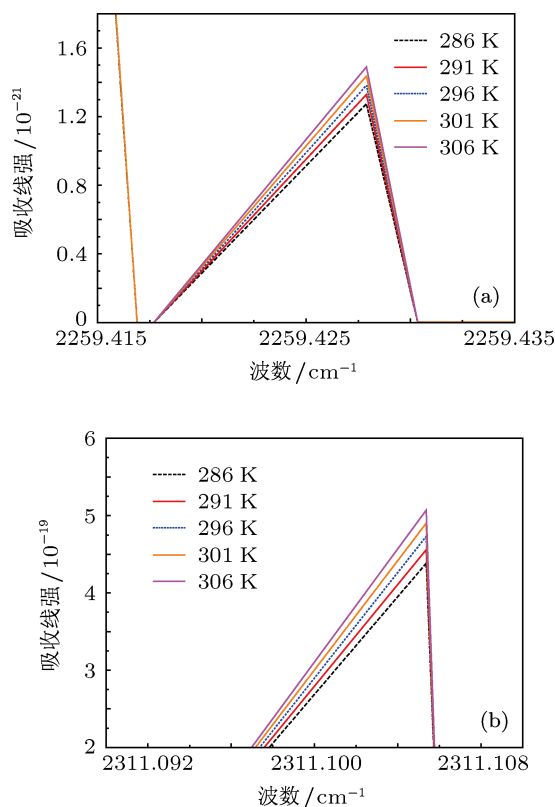
当温度保持不变, 改变气压时, 其主要分子展宽为由于分子碰撞引起的分子能级不确定性导致的压力展宽 (洛伦兹线型). 由 (9) 式知

$$\alpha_L = \left(\frac{296}{T}\right)^n (\gamma_{\text{air}} \cdot (p - p_s) + \gamma_{\text{self}} \cdot p_s).$$

当碰撞发生在不同种类的气体分子之间, 叫做杂质气体加宽; 发生在同种分子之间, 叫做自加宽. 在二元碰撞理论中, 恒定温度下总的碰撞线宽与压力成正比, 可以由下式给出:

$$\alpha_L = P \sum_j (X_j \gamma_j), \quad (14)$$

X_j 是多种组分存在时, 组分 j 的摩尔分数, γ_j 是组分 j 由于受其他组分扰动产生的碰撞加宽系数. 这里依然考虑 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 为两种独立的分子种类. 由量子力学知, $^{13}\text{CO}_2$ 受 $^{12}\text{CO}_2$ 扰动所造成的 γ_j 远远小于 $^{12}\text{CO}_2$ 受 $^{13}\text{CO}_2$ 扰动所造成的 γ_j . 即: 保持温度不变, 升高相同气压差时, $^{12}\text{CO}_2$ 的压力展宽变化大于 $^{13}\text{CO}_2$ 的压力展宽变化.


 图3 气压为 1013 mbar, 不同温度下的吸收线强 (a) $^{13}\text{CO}_2$; (b) $^{12}\text{CO}_2$

由以上分析可知, 在温度保持不变、升高气压或气压不变、增加温度两种情况下, 均为 $^{12}\text{CO}_2$ 的线强、多普勒展宽和压力展宽增加强于 $^{13}\text{CO}_2$ 的线强、多普勒展宽和压力展宽增加. 因此, 当温度不变, 改变气压时, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 检测值与实际气压变化成反比关系; 当气压恒定, 改变温度时, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 检测值与实际温度变化成反比变化.

3 实验部分

3.1 实验装置

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、温压监测系统和微机系统组成. 光谱仪采用德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 1 cm^{-1} , 选用 Happ-Genzel 截止函数. 多次反射池光程为 10 m. 将光谱仪和多次反射池置于密封

箱内.

试验中, 以 0.3 L/min 的高纯氮气吹扫密封箱, 保证整个光路上没有多余的水汽和 CO_2 气体. 待测样气由进气口进入样品池, 在进入样品池之前分别经过 Nafion 干燥管和化学干燥剂 (无水高氯酸镁) 的干燥. 气体流速恒定为 2 L/min , 进入样品池的气体露点温度约为 -40° . 温度气压监测系统实时监测样品池内气体温度以及气压变化. 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. 整套仪器的示意图见图 4.

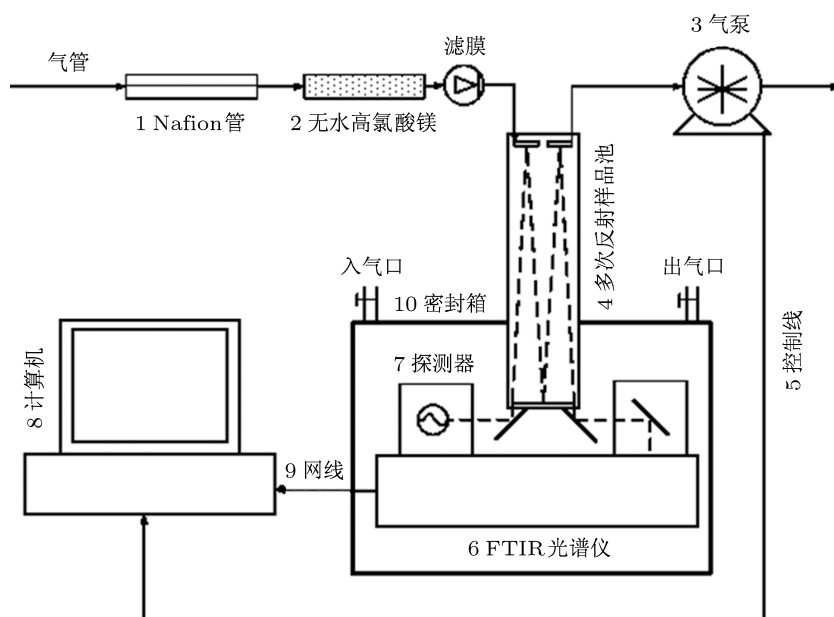


图4 实验仪器简图

3.2 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值定量计算

根据 2.3 节中介绍的定量分析方法, 结合任意选择的一条实测光谱进行 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值定量计算. 设置 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的初始浓度、输入环境、仪器参数, 生成校准光谱并与实测光谱进行拟合. 图 5 显示了定量分析过程中的实测光谱、校准光谱和残差谱. 残差谱的大小反映了实测光谱与校准光谱的拟合效果.

整个计算反演过程由多层大气传输 (malt) 和非线性 NLLS 拟合软件来实现. 实验证明: 针对 10 m 多次反射池, 两种稳定同位素分子 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的最佳分析窗口在 2230 cm^{-1} — 2320 cm^{-1} 之间. 如图 6 所示, 在该波段区间, 两种同位素分子

都具有较强且相对独立的吸收, 且受其他分子吸收影响较小.

4 结果分析和讨论

4.1 温、压变化对检测结果的影响讨论

2.4 节中从理论上详细分析了温压变化对定量分析的影响. 为了验证上述理论分析, 对实测光谱做了进一步讨论. 由于目前实验装置还不具备调温控温能力, 采用对相同温压条件下采集光谱进行逆推的方法, 分析了 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值变化与温度变化的关系. 选取 5 条相同温度、相同气压条件下测量的红外光谱, 在反演计算中, 保持计算程序中初始设置

的气压恒定不变, 改变初始温度的设置, 得到如图 7 的计算程序设置温度与 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的正比变化关系. 由于采集光谱的实际温度并没有变化, 改变的只是计算程序所选择的环境温度, 因此该正比变化恰好和上述理论分析的反比变化是一致的. Mohn 等 [20] 分析了实际温度变化和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的关系, 其结果和本文的分析是一致的.

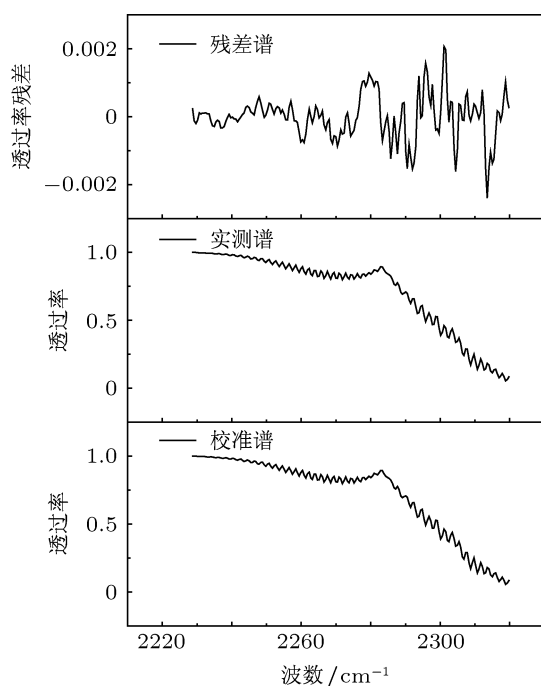


图 5 定量反演中的残差谱、实测谱和校准谱

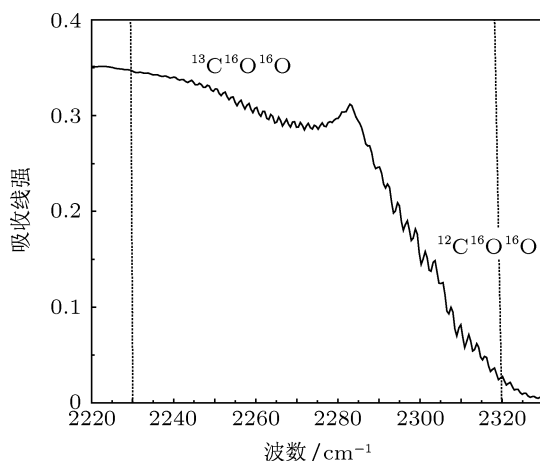


图 6 最佳窗口选择

按照上述同样的分析方法, 选取同样 5 条相同温压条件下测量的红外光谱, 在反演计算中, 保持计算程序中初始设置的温度恒定不变, 改变初始气

压的设置, 得到如图 8 所示计算程序设置气压与 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的正比变化关系. 这同样与文献 [20] 分析的实际气压变化和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的关系是一致的.

由图 7 和图 8 的斜率比较可知, 当温度改变 1 K, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的改变量为 5.988; 而当压力改变 1 mbar, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值改变量仅为 0.532, 即: 单位温度变化比单位气压变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响更加显著, 该结论同样和文献 [20] 的报道高度符合.

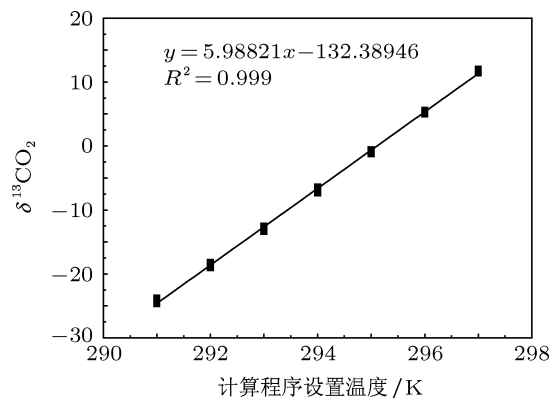


图 7 计算程序中设置温度与 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化关系

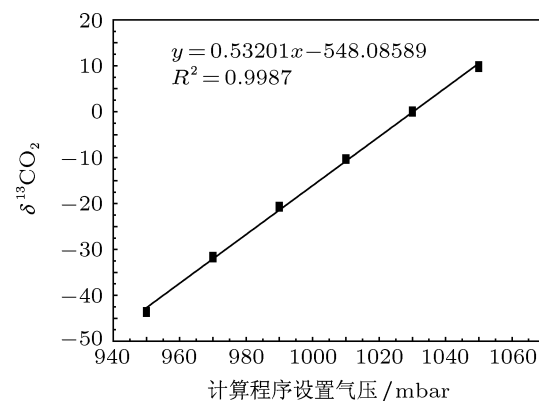


图 8 计算程序中设置气压与 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化关系

4.2 与 IRMS 的测量结果对比

为了验证 FTIR 测量结果的准确性, 选用南京特种气体厂配制的 CO_2 标准气体, 分别采用 FTIR 技术和 IRMS 技术两种方法对该标准气体进行实际检测, 并将 FTIR 的测量结果与 IRMS 的测量结果进行了对比分析. CO_2 标气浓度为 397 ppm, 该浓度接近大气中的 CO_2 浓度, 补充气体为高纯 N_2 , N_2 为对称双原子分子, 没有红外吸收. IRMS(MAT253) 为中国科学院南京土壤研究所正常使用的同位素质谱仪. 为了比较两种检测方法的准确度与精确度, 两种测量方法都进行了多组多次测量.

在 FTIR 测量前, 首先用真空抽气泵将样品池抽到最小压强, 然后充入约 30 s 的 CO_2 标气, 随后再次将样品池抽至最低压强, 然后将样品池内充入标气至压强为 1013 mbar, 关闭样品池阀门稳定 60 s 后, 连续测量多条光谱, 并同时记录下测量每条光谱时的气体温度和气压. 在采集光谱的过程中, 保持高纯氮气连续吹扫密封箱, 以确保将大气中水汽和 CO_2 气体的影响降到最小. 按照上述定量分析算法, 由测得的光谱及实时温度气压数据反演得到 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值.

图 9 显示了两种检测方法的实际测量结果. 结果显示, IRMS 的检测结果相对 FTIR 更加稳定, 表 2 中的标准偏差 (STD) 对比也同样说明了 IRMS 的检测结果相对 FTIR 更加稳定. 这是因为 IRMS 法的基本原理是依据分子质量不同所造成的弯曲路径不同而区分不同同位素分子, 因而该方法受环境变化影响较小. 目前 IRMS 法被认定为检测同位素比的标准方法, 该方法具有较高的精确度和准确度. 根据原理部分可知: 线强和展宽受温度和气压的变化而改变, 因而 FTIR 法的检测结果在一定程度上会受温度和气压的影响, 另外, 由于我们所使用的温度和压力检测系统检测精度相对较低, 无法按照上述温度和压力影响规律进行精确修正. 因此, IRMS 的测量结果较 FTIR 更加稳定也在情理之中. 尽管如此, 通过上述温度和气压对 FTIR 检测影响的分析, 可以看出: 如果在检测过程中能把样气控制在恒定的环境条件下, 或根据温度和气压对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响曲线对检测结果进行精确修正, 仍然可以得到相当稳定的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值, 这将是下一步工作的重点. 表 2 还列出了两种检测结果的平均值对比. 由平均值对比可知: 尽管两种检测方法的稳定性存在差异, 但是两种检测方法的平均值偏差却只有 0.25%.

4.3 准确度和精度讨论

由于实验装置恒温、测温系统以及气压检测系统的限制, 目前反演的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值并不绝对是被测气体实际温度和气压下的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值. 上述分析也可以看出, 被测气体的温度和气压变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值具有较大影响. 可以采用将整套装置放置在一个恒温装置内, 确保整套实验装置及被测气体温度和气压恒定不变, 或者选择高精度测温测压系统, 按照温压对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响规律对测量结果进行绝对修正, 从而得到准确度更高、精度更好

的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 检测结果. 除了温度和气压这些外部环境之外, 采集光谱的信噪比、探测器线性、光谱仪的稳定性等也是影响 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值检测准确度和精度的重要因素.

表 2 两种仪器的平均值和标准偏差

| 仪器 | 平均值 | 标准偏差 |
|------|---------|-------|
| IRMS | -21.737 | 0.069 |
| FTIR | -21.791 | 0.242 |

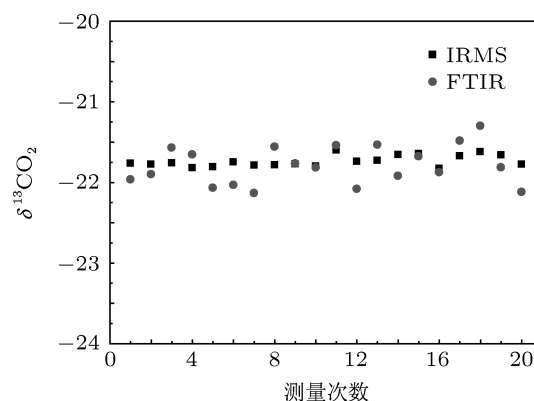


图 9 两种检测仪器的检测值对比

5 结论

分析了基于 FTIR 技术 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值定量分析反演方法, 讨论了温度和气压变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值定量分析结果的影响规律. 理论和实验分析都表明, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值随实际温度升高而降低, 随实际气压的升高而降低, 而单位温度变化比单位气压变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响更显著. 利用非线性最小二乘反演算法, 从实验测得的透过率光谱中反演了标准气体 CO_2 的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值, 并与 IRMS 技术对同一标准 CO_2 气体的测量结果进行了对比分析. 对比分析表明, FTIR 检测的标准偏差为 0.242, 略高于 IRMS 检测的标准偏差值 0.069, 但是 FTIR 检测的平均值为 -21.791, IRMS 检测平均值为 -21.737, 两种检测方法的平均值差异仅为 0.25%. 上述实验表明, FTIR 技术可以实现不经样气预处理对 CO_2 气体的碳同位素比检测. 由本文得到的温压变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响规律可推断, 经过精确的温度和压力修正或将整套检测系统控制在恒温恒压条件

下, FTIR 检测的稳定性尚有较大提升空间, 提高检测准确度和精度将是今后工作的重点.

感谢中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室曹亚澄老师和孙国庆老师在 IRMS 对比

检测试验中所提供的大力支持.

- [1] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P 2000 *Anal. Chem.* **72** 216
- [2] Yakir D, Silveira L da, Sternberg L 2000 *Oecologia* **123** 297
- [3] Oppenheimer C, Francis P, Burton M, Maciejewski A J H, Boardman L 1998 *Appl. Phys. B* **67** 505
- [4] Castrillo A, Casa G, Burgel V M, Tedesco D, Gianfrani L 2004 *Opt. Express* **12** 6515
- [5] Richter D, Erdelyi M, Curl R F, Tittel F K, Oppenheimer C, Duffell H J, Burton M 2002 *Opt. Lasers Eng.* **37** 171
- [6] Amorim L C A, Carneiro J P, Cardeal Z L 2008 *Journal of Chromatography B* **865** 141
- [7] Cao Y C, Sun G Q, Han Y, Sun D L, Wang X 2008 *Acta Pedologica Sinica* **45** 249 (in Chinese) [曹亚澄, 孙国庆, 韩勇, 孙德玲, 王曦 2008 土壤学报 **45** 249]
- [8] Jäger F, Wagner G, Meijer H A J, Kerstel E R T 2005 *Isotopes in Environmental and Health Studies* **41** 373
- [9] Castrillo A, Casa G, Palmieri A, Gianfrani L 2006 *Isotopes in Environmental and Health Studies* **42** 47
- [10] 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
- [11] Bowling D R, Sargent S D, Tanner B D, Ehleringer J R 2003 *Agr. Forest Meteorol.* **118** 1
- [12] 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, 高闯光, 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]
- [13] 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
- [14] 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]
- [15] Zhang 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) [张帅, 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]
- [16] Werner R A, Brand W A 2001 *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15** 501
- [17] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, Benner D C, Birk M, Brown L R, Carleer M R, Carleer M R, Chackerian C, Chance K, Coudert L H, Dana V, Devi V M, Flaud J M, Gamache R R, Goldman A, Hartmann J M, Jucks K W, Maki A G, Mandin J Y, Massie S T, Orphal J, Perrin A, Rinsland C P, Smith M A H, Tennyson J, Tolchenov R N, Toth R A, Auwera J V, Varanasi P, Wagner G 2005 *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **96** 139
- [18] Verdes C L, Engeln A V, Buehler S A, Perrin A 2005 *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **90** 217
- [19] Perrin M Y, Soufiani A 2007 *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **103** 2697
- [20] Mohn J, Werner R A, Buchmann B, Emmenegger L 2007 *Molecular Structure* **834** 95

Carbon isotope ratio analysis in CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy*

Li Xiang-Xian Gao Min-Guang Xu Liang[†] Tong Jing-Jing Wei Xiu-Li
Feng Ming-Chun Jin Ling Wang Ya-Ping Shi Jian-Guo

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

(Received 4 June 2012; revised manuscript received 21 August 2012)

Abstract

A new method to detect carbon isotope ratio of carbon dioxide is presented, which is developed based on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique. The method to obtain the absorption coefficient from HITRAN is introduced in detail. The nonlinear least square algorithm to determine $\delta^{13}\text{CO}_2$ value is studied. The total system and experimental procedure are shown in the paper. The temperature and pressure effect on $\delta^{13}\text{CO}_2$ value determination are analyzed from both theory and experiment analysis. For the same CO₂ standard gas, the $\delta^{13}\text{CO}_2$ value is detected by both FTIR and IRMS technology, and the results are also comparatively analyzed and discussed. The difference in mean between both methods is only 0.25%. The experimental results show that the FTIR technique to detect carbon isotope ratio of carbon dioxide is viable.

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

PACS: 02.70.Hm, 07.05.Fb

DOI: 10.7498/aps.62.030202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41105022, 40905011), and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y022091131).

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