

温室气体及碳同位素比值红外光谱反演精度的影响因素研究

李相贤 徐亮 高闽光 童晶晶 冯明春 刘建国 刘文清

Influence factors of quantitative analysis precision of greenhouse gases and carbon isotope ratio based on infrared spectroscopy

Li Xiang-Xian Xu Liang Gao Min-Guang Tong Jing-Jing Feng Ming-Chun Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 024217 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.024217

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.024217>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I2>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

机载成像差分吸收光谱技术测量区域 NO₂ 二维分布研究

Observation of two-dimensional distributions of NO₂ with airborne Imaging DOAS technology

物理学报.2015, 64(3): 034217 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.034217>

氧气 A 带吸收系数的温度依赖关系研究

Study on the temperature dependence of oxygen A-band absorption coefficient

物理学报.2014, 63(21): 214204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.214204>

温度压强对 CO₂ 吸收光谱的影响

Influence of temperature and pressure on absorption spectrum of around 1.6 μm for differential absorption lidar

物理学报.2014, 63(17): 174203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.174203>

直射太阳光红外吸收光谱技术遥测大气中二氧化碳柱浓度

Study on remote sensing of carbon dioxide column concentration in the atmosphere by direct-sun infrared absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(12): 124206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.124206>

基于机载平台的 NO₂ 垂直廓线反演灵敏度研究

The sensitivity study of NO₂ vertical profile retrieval by airborne platform

物理学报.2013, 62(10): 104214 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.104214>

温室气体及碳同位素比值红外光谱反演精度的影响因素研究*

李相贤 徐亮[†] 高闽光 童晶晶 冯明春 刘建国 刘文清

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 国家环境光学监测仪器工程技术研究中心, 合肥 230031)

(2014年7月9日收到; 2014年8月22日收到修改稿)

由于傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术在定量反演中受到气体温度、压强等气体特性以及水汽交叉吸收的影响, 使其在温室气体及碳同位素比值高精度检测领域的应用受到限制. 本文首先研究了气体特性与水汽吸收敏感性修正方法; 然后, 结合实验研究中建立的敏感性修正函数, 对标准气体实测数据进行了气体特性敏感性修正, 修正后, 五种测量组分的精密度均有明显提高, 其标准偏差降低倍数分布在 1.80 到 3.38 之间. 研究结果对于 FTIR 技术在大气本底温室气体及碳同位素比值高精度监测领域的应用具有重要意义.

关键词: 气体特性敏感性, 水汽吸收敏感性, 温室气体, 碳同位素比值

PACS: 42.68.Ca, 95.85.Hp, 42.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.64.024217

1 引言

近 100 年 (1906—2005 年), 全球平均地表温度升高了 $0.74\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 年平均温度升高约为 $0.0074\text{ }^{\circ}\text{C}$; 而近 50 年 (1956—2005 年) 的年平均温度升高为 $0.013\text{ }^{\circ}\text{C}$, 几乎是近 100 年的两倍^[1]. 导致全球温度升高的主要原因是人为排放温室气体的持续增加. 而高质量的大气温室气体及碳同位素比值连续监测数据是支撑气象环境科学领域气候变化研究的数据基础. 为了提供准确有效的大气本底温室气体及碳同位素比值连续监测数据, 实现不同监测站点之间数据的有效比对, 世界气象组织大气监测网络 (WMO-GAW) 对大气本底浓度范围内的温室气体及碳同位素比值监测数据, 提出了具体的实验室间兼容性 (ILC) 目标^[2]: 对于 CO_2 , 北半球 ILC 目标为 $\pm 0.1\text{ ppm}$, 南半球为 $\pm 0.05\text{ ppm}$; 对于 CH_4 和 CO 的 ILC 目标均为 $\pm 2\text{ ppb}$; 对于 N_2O 的 ILC 目标为 $\pm 0.1\text{ ppb}$; 对于 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值, ILC 目标为 $\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{‰}$.

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术是近几十年

来得到广泛应用的一种综合光学监测技术^[3-5], 在常规气体监测中发挥了重要作用^[6-8]. 基于 FTIR 技术的定量反演是以 HITRAN 数据库^[9]中提供的不同气体分子或同一气体分子的不同同位素分子的吸收线位置、吸收线强和吸收线型为基础的. 分子光谱的吸收线型依赖于洛伦兹展宽和多普勒展宽, 致使光谱定量分析受到气体温度和压强的影响. 除此之外, 在 FTIR 宽波段吸收范围内包含多种组分的分子光谱交叉吸收, 尤其水汽吸收几乎分布在整个中红外波段, 因此, 光谱定量分析还受到水汽交叉吸收的影响. 总之, 要获得准确度更高、精密度更好的检测数据, 有必要研究气体温度、压强与水汽吸收对定量分析的影响规律, Hammer 等^[10]将这种影响规律称为气体特性敏感性和水汽吸收敏感性.

本文首先研究温室气体及碳同位素比值定量分析中气体特性敏感性和水汽吸收敏感性修正方法, 通过理论模拟和实验研究, 建立气体特性与水汽吸收敏感性定量修正函数. 在此基础上, 对标准气体连续检测数据进行修正, 并对修正前后的实验数据进行对比分析.

* 国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2013YQ22064302)、国家自然科学基金 (批准号: 41305020) 和“十二五”农村领域国家科技计划 (批准号: 2012BAJ24B02-5) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

2 实验系统

本研究的实验装置以文献 [11] 中所述实验装置为基础, 并进行了优化改进. 改进后, 样品池吸收光程增加为 16 m, 64 scans 光谱信噪比提高到 80000 : 1 到 100000 : 1 之间, 样品池内气体设置温度为 29 °C, 温度控制误差为 ±0.2 °C. 实验装置及气路简图和仪器实物图如图 1 所示.

文中设计了一系列实验来研究气体特性敏感性和水汽吸收敏感性. 在实验研究过程中, 当研究气体某一特性或水汽吸收的敏感性时, 除了被研究的气体参数设置为变量之外, 尽量保证其他参数恒定不变. 每次改变气体特性参数或水汽含量设置后, 待气体状态充分稳定后进行 10 次连续测量, 取

平均值作为该气体特性参数设置条件下的温室气体浓度及碳同位素比值实际测量值. 实验中所选用标准混合气体浓度经中国科学院南京土壤研究所气相色谱仪标定, CO₂ 碳同位素比值由中国科学院南京土壤研究所 MAT253 同位素质谱仪测定.

在研究气体特性敏感性时, 可直接通过实验系统轮流改变待测气体的温度或压强设置. 为了研究水汽吸收敏感性, 设计了如图 2 所示的气体进样装置. 待测气体首先被分为两路, 一路直接经过质量流量计 1, 另一路经过质量流量计 2 后, 再经过化学干燥剂, 两路气体重新汇合后经过质量流量计 3 进入样品池. 质量流量计 1 和 2 可以通过控制两支路气体的流速比例来改变进入样品池内待测气体的水汽含量, 质量流量计 3 可以实时检测汇合后进入样品池内的气体量.

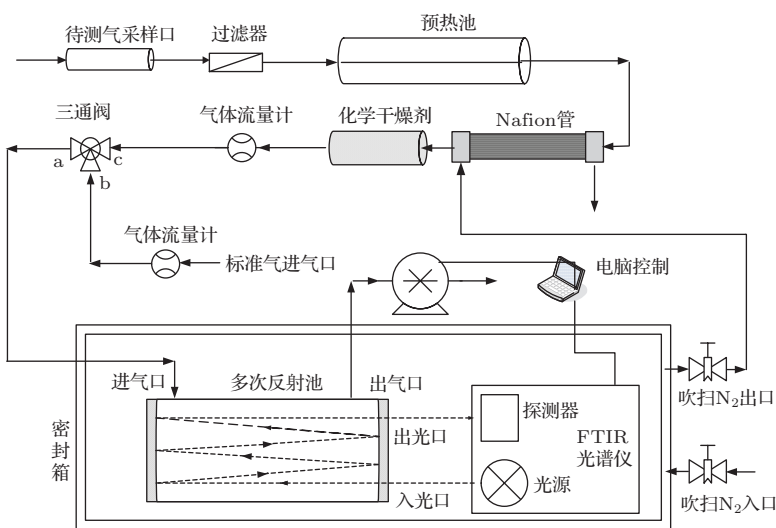


图 1 实验装置及气路简图和仪器实物图

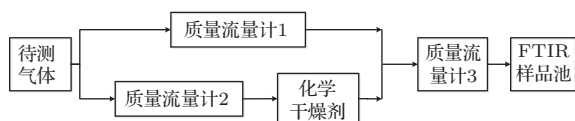


图 2 进样装置简图

3 气体特性及水汽吸收敏感性修正方法

首先, HITRAN 数据库中的线型因子存在一定的不确定度 [12], 以 CO₂ 气体线型因子为例, 文献 [13—14] 报道了其线型因子存在百分之几的不确定性偏差. HITRAN 数据库中线型因子的不确定性偏差宏观表征为待测组分摩尔浓度定量反演

受气体温度和压强变化的影响. 其次, HITRAN 数据库中分子线强对应的温度和气压与光谱采集中气体的实际温度和压强之间存在一定偏差, 另外, 实验系统本身温度和压强也存在一定波动, 这是温室气体浓度和碳同位素比值定量反演产生误差的又一重要原因. 这种误差可归结为光谱采集过程中气体特性的不稳定性, 其宏观表征为待测组分摩尔浓度定量反演受气体温度和压强变化的影响. 最后, 气体分子摩尔浓度到摩尔分数的转换过程也受到温度和压强变化的影响, FTIR 反演最初得到的是待测组分的摩尔浓度 C_i (mol·m⁻³), 由理想气体状态方程

$$\frac{n}{v} = \frac{P}{RT} \quad (1)$$

得到摩尔分数浓度为

$$\chi = \frac{C_i RT}{P}, \quad (2)$$

式中, n 表示气体物质的量, P 为气体压强, T 为气体的热力学温度, R 为理想气体常数, χ 为气体摩尔分数浓度. 由 (2) 式可知, 气体分子的摩尔分数直接与温度和压强相关.

以上从 HITRAN 数据库中线型因子的不确定性偏差、光谱采集过程中气体特性的不稳定性及摩尔浓度到摩尔分数浓度转换过程中气体特性的依赖关系三方面讨论了定量反演受气体温度和压强的影响. 这三种因素对温室气体及碳同位素比值定量反演的影响不是孤立的, 而是三种因素叠加在一起的综合效应, 三种因素的影响无法进行独立分析. 本文气体特性敏感性主要分析气体温度和压强波动对温室气体浓度及 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值定量分析的影响规律.

基于非线性最小二乘多次迭代拟合算法理论上能够分辨出不同组分之间的交叉吸收, 然而, HITRAN 数据库中所提供的标准光谱和实测光谱都不是绝对理想的理论光谱, 因此, 水汽吸收的交叉影响不容忽视. 水汽吸收对光谱定量分析的影响可以归结为分析水汽吸收敏感性.

根据以上讨论, 温室气体及碳同位素比值定量反演过程中, 要获得更准确有效的测量数据, 需进行以下修正:

1) 首先将 FTIR 测量的初始摩尔分数修正到干燥气体情况下的摩尔分数

$$\chi_{\text{dry}} = \frac{\chi_{\text{raw}}}{1 - \text{H}_2\text{O}_{\text{raw}}}; \quad (3)$$

2) 气体特性敏感性及水汽吸收敏感性修正

$$\chi_{\text{corr}} = \chi_{\text{dry}} - \frac{\partial \chi}{\partial T}(T - T_0) - \frac{\partial \chi}{\partial P}(P - P_0) - \frac{\partial \chi}{\partial Q}(Q - Q_0). \quad (4)$$

上述两式中, χ_{raw} 为 FTIR 测量的初始摩尔分数值; $\text{H}_2\text{O}_{\text{raw}}$ 为 FTIR 测量的初始水汽摩尔分数; χ_{dry} 为

干燥空气中的待测组分摩尔分数; χ_{corr} 为经过气体残余热力学特性灵敏度和水汽吸收灵敏度修正之后的待测组分摩尔分数; $\frac{\partial \chi}{\partial T}$, $\frac{\partial \chi}{\partial P}$ 和 $\frac{\partial \chi}{\partial Q}$ 分别为摩尔分数相对温度、气压和水汽的修正函数斜率; T , P 和 Q 分别为气体实测温度、气压和 FTIR 测量的初始水汽摩尔分数; T_0 , P_0 和 Q_0 分别为标准实验条件下的设置温度、气压和水汽摩尔分数.

4 敏感性实验研究

4.1 气体温度敏感性

由于以下三个因素, 样品池内气体温度存在非均衡性分布:

- 1) 实验装置中恒温系统的加热带包裹在样品池周围, 池内气体温度存在梯度分布;
- 2) 进入样品池的气体初始温度和流速影响池内气体温度分布;
- 3) 雷诺数计算公式为

$$Re = \rho v d / \eta, \quad (5)$$

由 (5) 式计算得到气体进入样品池时雷诺数约为 10, 远远小于 2300, 因此为层流.

为了减少温度非均衡性分布的影响, 将样品池内温度传感器探头置于样品池中心到池内壁的中间, 该位置处于温度梯度分布的中间位置, 该处的气体温度理论上最为接近样品池内气体的平均温度, 反演计算中取该点温度作为气体实际温度.

实验中, 设定 7 个温度测量值, 每个温度下测量 10 组并取平均值作为有效值, 表 1 列出了各温度下标准气体 1 中各温室气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的有效测量值, 每次改变温度设置之后, 待温度传感器测温稳定之后方开始测量光谱, 单条光谱扫描次数为 64 scans, 采集光谱过程中, 样品池内气压保持 1000 mbar 恒定不变.

表 1 标准气体 1 在 7 个温度设定值下的有效测量值

| 温度设定值/ $^{\circ}\text{C}$ | 27 | 28 | 28.5 | 29 | 29.5 | 30 | 31 |
|-----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| CO/ppm | 1.448 | 1.439 | 1.433 | 1.431 | 1.425 | 1.429 | 1.421 |
| CO ₂ /ppm | 533.232 | 531.369 | 530.321 | 529.096 | 527.967 | 526.924 | 524.556 |
| N ₂ O/ppb | 435.982 | 433.744 | 431.324 | 430.035 | 428.583 | 427.051 | 424.057 |
| CH ₄ /ppm | 2.837 | 2.824 | 2.811 | 2.809 | 2.804 | 2.794 | 2.780 |
| $\delta^{13}\text{CO}_2/\text{‰}$ | 17.908 | -0.978 | -9.091 | -18.650 | -27.689 | -35.529 | -52.096 |

为了验证温度敏感性修正函数的有效性, 采用两种方法进行对比分析. 如图 3(a) 所示, 对于同一条测量光谱, 在定量反演过程中, 保持反演程序中的压强设置恒定为 1000 mbar, 按照上述提到的 7 个温度点依次改变温度设置, 横坐标为程序设置温度, 图中线性拟合反映了温室气体浓度及碳同位素比值随设置温度的变化关系; 图 3(b) 为依次改变样品池内气体温度设置, 横坐标为实测的样品池内气体温度, 得到恒定压强条件下, 温室气体浓度及碳同位素比值随样品池内实际气体温度的变化关系. 比较图 3(a) 和 (b) 可见, 两种方法得到的同种测量元素的反演值与相应温度变化之间的相关关系是相反的, 由于横坐标温度分别对应训练集和

校验集, 图 3(a) 和 (b) 中的线性关系本质上是一致的^[10,15]. 比较图 3(a) 和 (b) 的决定系数 R^2 发现, 图 3(a) 中的 R^2 为 1 或接近 1, 大于图 3(b) 中的决定系数, 这是因为图 3(a) 改变的是程序设置中的温度, 是对同一条光谱的理论模拟分析, 而图 3(b) 中的温度为实测温度, 存在一定的误差. 比较图 3(a) 和 (b) 中线性拟合斜率发现, 理论上两种分析方法对同一测量组分的线性拟合斜率的绝对值应该是一致的, 但由于存在测量误差, 图 3(a) 和 (b) 中的线性拟合斜率间存在较小的差异, 其中 CO 的线性斜率差别最大.

为了研究温度敏感性修正函数的稳定性, 实验中 对 1# 和 2# 两组标准气体进行以上测量, 表 3 中

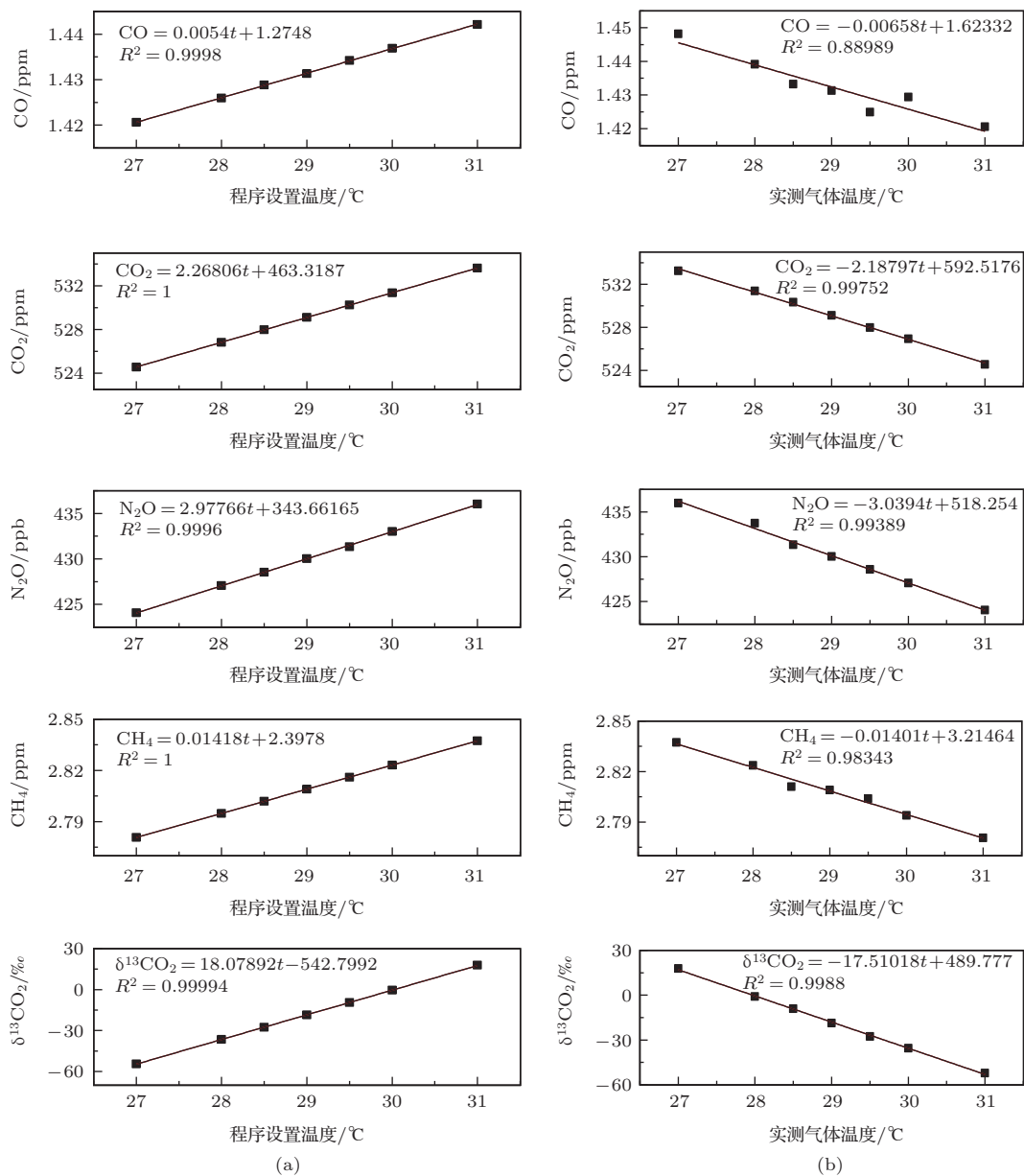


图 3 温度敏感性分析 (a) 温室气体浓度及碳同位素比值与程序设置温度的线性拟合关系; (b) 温室气体浓度及碳同位素比值与样品池内实测气体温度的线性拟合关系

列出了两组标准气体的温度敏感性修正系数. 比较发现, 两组标准气体间, 所有测量元素的修正系数差异均在30%以内, 其中CO和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的修正系数相对差异较小, 在20%以内, 其他几种测量元素修正系数的相对差异在20%—30%之间. 比较修正系数绝对大小可知, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值受温度变化影响最大, 高达 $18.08\%/^\circ\text{C}$. 根据修正系数可得, 在不进行温度敏感性修正的情况下, 要达到WMO-GAW的ILC要求^[2], CO, CO_2 , N_2O , CH_4 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值五种测量元素所需要的温度稳定精度需分别控制在 $\pm 0.3^\circ\text{C}$, $\pm 0.05^\circ\text{C}$, $\pm 0.03^\circ\text{C}$, $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.001^\circ\text{C}$ 以内.

4.2 气体压强敏感性

样品池内气体压强测量不同于温度测量, 池内不同位置处的气压是均衡的, 因此, 测量误差受气压传感探头置放位置的影响相对较小, 其主要测量误差来自测量仪器本身的误差. 气压传感器探头置于样品池通光窗口的对端面上, 该位置既不影响光路且能正常测量样品池内气压. 实验中, 设定7个压强测量值, 每个气压下测量10组数据并取平均值作为有效测量值, 表2列出了各压强下标准气体1中各温室气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的有效测量值. 每次改变气压设置之后, 待气压传感器测得的气压恒定后开始测量光谱, 单光谱扫描次数设为64次, 光谱采集过程中, 样品池内温度设置 29°C

恒定不变.

为了验证压强敏感性定量函数的有效性, 同样采用了两种方法进行对比分析. 如图4(a)所示, 对于同一条测量光谱, 在定量反演过程中, 保持反演程序中的温度设置为 29°C 不变, 按照表2的7个压强设定值依次改变气压设置, 横坐标为程序设置气压, 得到温室气体浓度及碳同位素比值随程序设置气压的变化关系; 图4(b)为依次改变样品池内实际气压设置, 横坐标为实测样品池内气体压强, 图中线性拟合直线反映了恒定温度条件下, 温室气体浓度及碳同位素比值随样品池内实际气压的变化关系. 比较图4(a)和(b)发现, 两种方法得到的同种测量组分的反演值与相应气压变化之间的相关关系是相反的. 由于横坐标气压分别对应训练集和校验集, 因此两者的线性关系本质上是一致的^[10,15]. 比较图4(a)和(b)的决定系数 R^2 的大小, 对于 CO_2 , N_2O 和 CH_4 , 两种方法得到的决定系数较为接近, 而对于CO, 模拟方法得到的决定系数 R^2 明显优于实测方法, 对于 $\delta^{13}\text{CO}_2$, 在较宽气压范围内得到的决定系数 R^2 仅为0.645, 线性相关度较差, 在较窄气压变化范围内, R^2 为0.906, 满足线性相关条件. 因此对于 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的分析, 选用较窄气压范围进行分析比较. 比较图4(a)和(b)中的线性拟合系数, 两种分析方法中, 所有测量组分的相应线性拟合系数绝对值都较为接近.

表2 标准气体1在7个设定压强下的有效测量值

| 温度设定值/mbar | 800 | 900 | 950 | 1000 | 1050 | 1100 | 1200 |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| CO/ppm | 1.019 | 1.424 | 1.371 | 1.429 | 1.575 | 1.584 | 1.829 |
| CO_2 /ppm | 357.912 | 460.904 | 498.433 | 527.962 | 584.483 | 658.092 | 698.022 |
| N_2O /ppb | 342.540 | 388.032 | 433.783 | 428.543 | 462.231 | 469.034 | 517.541 |
| CH_4 /ppm | 2.344 | 2.478 | 2.708 | 2.802 | 2.911 | 2.987 | 3.270 |
| $\delta^{13}\text{CO}_2/‰$ | — | -20.763 | -28.182 | -27.669 | -31.181 | -32.636 | — |

为了研究压强敏感性修正系数的稳定性, 实验中对1#和2#两组标准气体重复以上测量, 表3中列出了两组标准气体的压强敏感性修正系数. 比较发现, 两组标准气体间, 只有CO的压强敏感性修正系数差异较小, 仅为3.19%, 其中 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的修正系数相对差异超过30%, 其他三种测量组分的修正系数差异均在20%—30%之间, 比较修正系数绝对大小可知, 各测量组分反演值受压强的影响相对

较小, 且明显小于受温度变化的影响. 根据气体压强敏感性修正系数可得, 在不进行压强敏感性修正的情况下, 要达到WMO-GAW的ILC要求^[2], CO, CO_2 , N_2O , CH_4 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值五种测量组分所需要的压强稳定精度需分别控制在 ± 2 , ± 0.2 , ± 0.2 , ± 1 和 ± 0.2 mbar以内. 值得注意的是温度敏感性修正系数和压强敏感性修正系数的相关性也是相反的, 且敏感性修正系数与所选择的分析波段有关.

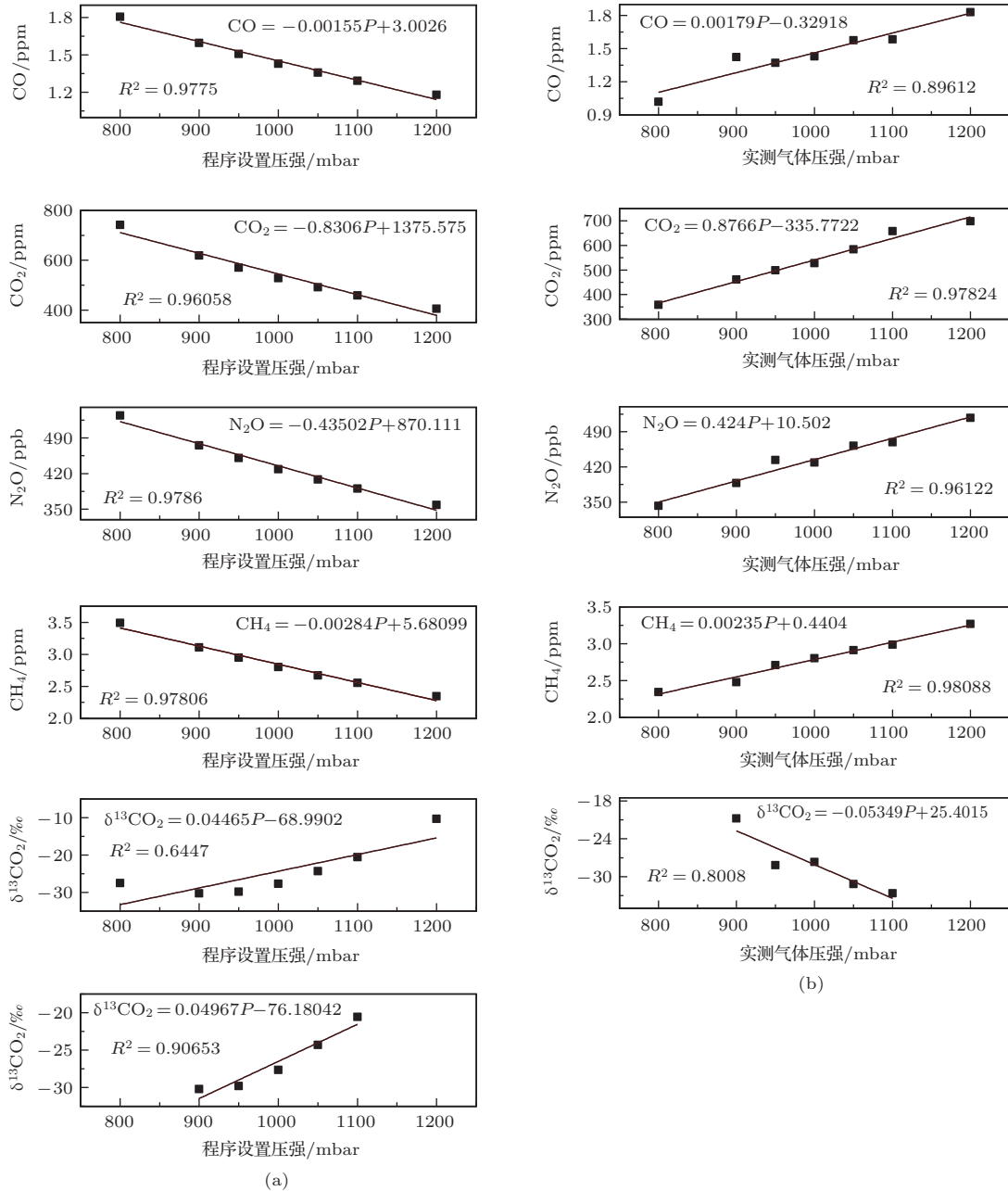


图4 气压敏感性分析 (a) 温室气体浓度及碳同位素比值与程序设置压强的线性拟合关系; (b) 温室气体浓度及碳同位素比值与样品池内实测气压的线性拟合关系

4.3 水汽吸收敏感性

对于中红外光谱分析来说, 水汽吸收不容忽视. 本实验装置中的全密封气体干燥系统将气体干燥处理到 -40 °C 露点温度, 气体中仍含有约 127 ppm 的水汽吸收. 为了减少气体成分交叉吸收的影响, 在反演波段选择上, 尽量选择干扰组分少的分析波段. 对于 CO, N₂O 和 δ¹³CO₂ 值反演, 分析波段分别选择 2097—2242 cm⁻¹, 2103—2238 cm⁻¹ 和 2120—2317 cm⁻¹, 这些波段范围内水汽吸收相对较弱, 因此本文主要分析 CH₄ 和 CO₂ 气体浓

度反演的水汽吸收敏感性. 实验中, 利用第2部分中介绍的进样装置, 通过调节质量流量计1和质量流量计2的流速来改变待测气体中的水汽含量.

图5反映了水汽吸收对 CO₂ 和 CH₄ 两种气体定量分析的影响规律, 两种气体的反演值均随待测气体中水汽浓度的增加而增大. 其中 CH₄ 气体浓度反演值与水汽浓度变化的线性拟合决定系数 R² 小于 CO₂ 气体浓度反演值与水汽浓度变化的 R². 比较表3中两组标准气体线性修正系数之间的差异, 其稳定性较差, 两组标准气体间, CH₄ 和 CO₂

的稳定性差异均超过30%。这主要与实验中的测量误差有关。实验表明,水汽吸收对气体反演浓度的影响有明显的滞后性,改变进样装置中质量流量计1和2的设置后,需要一定的稳定时间才能观测到预设的水汽浓度,使得两组标准气体测量之间的线性系数产生较大差异;其次,水汽浓度设定值由低到高改变与反过程由高到低改变,待测组分反演浓

度受水汽影响差异较大。样品池内充入高浓度水汽后,内壁会吸附一定水汽,再充入低浓度水汽时,需要很长时间才能消除高浓度水汽的影响。因此,水汽吸收敏感性修正是极其困难的,在高精度测量计算中,最好的选择是待测气体进行充分干燥,将水汽吸收敏感性降到最小。

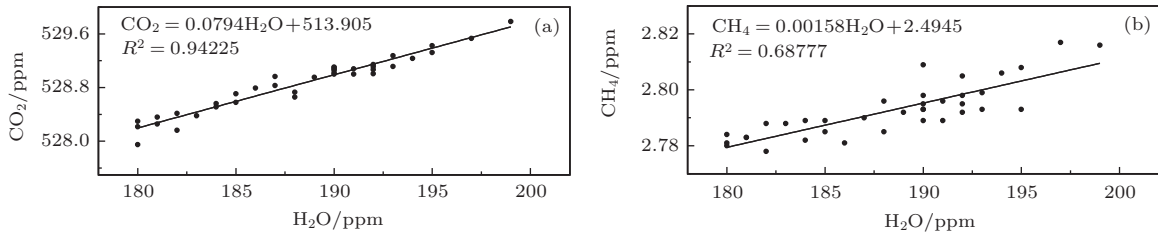


图5 水汽吸收敏感性分析 (a) 水汽吸收对 CO₂ 气体的影响分析; (b) 水汽吸收对 CH₄ 气体的影响分析

表3 温室气体及碳同位素比值定量反演中气体特性敏感性及水汽吸收敏感性参数及其稳定性

| 测量组分 | CO/ppb | | CO ₂ /ppm | | N ₂ O/ppb | | CH ₄ /ppb | | δ ¹³ CO ₂ /‰ | |
|--|--------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|------------------------------------|-------|
| | 1# | 2# | 1# | 2# | 1# | 2# | 1# | 2# | 1# | 2# |
| $\frac{dx}{dT}/^{\circ}\text{C}$ | 5.399 | 6.097 | 2.27 | 1.79 | 2.98 | 2.14 | 14.18 | 11.02 | 18.08 | 17.83 |
| 稳定性 | 稳定 | | > 20%, < 30% | | > 20%, < 30% | | > 20%, < 30% | | 稳定 | |
| $\frac{dx}{dP}/\text{mbar}$ | -1.550 | -1.601 | -0.831 | -0.583 | -0.435 | -0.305 | -2.836 | -2.048 | 0.049 | 0.029 |
| 稳定性 | 稳定 | | > 20%, < 30% | | > 20%, < 30% | | > 20%, < 30% | | > 30% | |
| $\frac{dx}{dQ}/\text{ppm}(\text{H}_2\text{O})$ | — | — | 0.079 | 0.132 | — | — | 1.582 | 0.857 | — | — |
| 稳定性 | — | | > 30% | | — | | > 30% | | — | |

5 标准气体敏感性修正

为了研究第4部分所得到的气体特性敏感性和水汽吸收敏感性修正系数对测量精密度和准确度的影响,选用标准气体3进行了实测分析。

在标准气体测量实验中,由于水汽吸收敏感性的修正较为复杂,对于测量值不进行水汽吸收敏感性修正,仅按照(3)式将标准气体的测量值转换成干燥气体的测量值。实验中充气时,先将标准气体干燥到-40 °C露点温度以下,然后充入样品池内,再将样品池抽气至接近小于10 mbar以下,再次充入经过充分干燥的标准气体,重复以上过程三次,排除样品池内原有气体残留及样品池内壁水汽吸附的影响。测量过程中,设定样品池内温度为29 °C,压强为1000 mbar。

比较表4中修正前后的数据可见,修正后各测

量元素的标准偏差显著减小,减小倍数分布在1.80到3.83之间,因此,对测量值进行气体特性敏感性修正有助于提高检测精密度。但是即便修正后的测量值也尚未达到WMO-GAW所提出的ILC要求。这主要因为文中所设计的温度和压强控制系统精度相对较低,温度控制精度仅为±0.2 °C,压强控制精度仅为±10 mbar。对测量数据处理时,虽然可以根据实测的气体温度和压强进行气体特性敏感性修正,但却无法完全消除测量光谱过程中温度和压强波动的误差;其次水汽吸收对定量分析的影响无法完全排除。通过修正前后系统误差的分析可得,经过气体特性敏感性修正之后,并非所有测量元素的系统误差是减小的,比如CH₄和δ¹³CO₂值两种测量元素,修正之后的系统误差反而大于修正之前的系统误差。这主要有以下几个原因:首先,文中只是认定气相色谱和同位素质谱

方法的测量结果为标准气体的标准参考值,理论上,要得到标准气体中温室气体浓度及碳同位素比值的真值,需要多种仪器多次对比测量来确定;其次,FTIR方法测量所依赖的基础为HITRAN数据库中提供的分子吸收系数,气象色谱法或同位素

质谱法与FTIR方法测量在参考尺度上存在差异,尤其在高精度测量中,需要将不同方法测量的参考尺度校准到统一的标准气体尺度上.有关基于FTIR方法检测的标准气体尺度校准方法另文将做详细研究.

表4 标准气体中温室气体浓度及碳同位素比值气体特性敏感性修正分析

| | 标准偏差 | | 系统误差 | | 真值 |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| | 修正前 | 修正后 | 修正前 | 修正后 | |
| CO/ppm | 4.29×10^{-3} | 2.38×10^{-3} | -0.06 | 0.03 | 1.49 |
| CO ₂ /ppm | 0.93 | 0.29 | -7.97 | 2.02 | 438.7 |
| N ₂ O/ppb | 1.25 | 0.61 | -2.93 | 1.52 | 303.2 |
| CH ₄ /ppm | 4.63×10^{-3} | 1.37×10^{-3} | -0.10 | 3.76 | 2.05 |
| δ ¹³ CO ₂ /‰ | 1.60 | 0.57 | 1.05 | -2.37 | -6.54 |

6 总 结

通过理论模拟和实验研究,建立了温室气体及碳同位素比值的温度敏感性和压强敏感性修正函数,以及CH₄和CO₂气体的水汽吸收敏感性修正函数.为了验证敏感性修正函数的有效性和普适性,选用了两组标准气体进行对比分析,结果表明,两组标准气体间的气体特性敏感性修正系数存在一定差异,但差异相对较小,最后,利用建立的气体特性敏感性修正函数对标准气体3的测量数据进行修正,修正后,各测量组分的精密度均得到明显提高.而修正后测量准确度仍存在一定偏差的主要原因是,气相色谱法和同位素质谱法标定分别以标准气体和炭黑为参考标准,FTIR反演是以HITRAN数据库为参考标准,要实现高准确度测量,还需要对FTIR测量数据进行标准气体校准

参考文献

[1] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt K B, Tignor M, Miller H L 2007 *Contribution of Working Group 1 to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Cambridge: Cambridge University Press) pIPCC. 2007. Climate Change 2007

[2] 16th WMO/IAEA Meeting on carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques (GGMT-2011) Wellington, New Zealand, October 25–28, 2011

[3] Feng M C, Gao M G, Xu L, Wei X L, Cheng S Y, Tong J J, Li X X, Jin L, Li S, Jiao Y 2012 *Acta Opt. Sin.* **32**

0401002 (in Chinese) [冯明春, 高闽光, 徐亮, 魏秀丽, 程巳阳, 童晶晶, 李相贤, 金岭, 李胜, 焦洋 2012 光学学报 **32** 0401002]

[4] 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]

[5] 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

[6] Li X X, Gao M G, Xu L, Tong J J, Wei X L, Cheng S Y, Feng M C 2011 *Infrared Technol.* **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]

[7] Dubowski Y, Harush D, Shaviv A, Stone L, Linker R 2014 *Soil. Sci. Am. J.* **78** 61

[8] Angelbratt J, Mellqvist J, Blumenstock T, Borsdorff T, Brohede S, Duchatelet P, Forster F, Hase F, Mahieu E, Murtagh D 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 6167

[9] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, Chris Benner D, Bernath P F, Birk M, Boudon V, Brown L R, Campargue A, Champion J P, Chance K, Coudert L H, Dana V, Devi V M, Fally S, Flaud J M, Gamache R R, Goldman A, Jacquemart D, Kleiner I, Lacombe N, Lafferty W J, Mandin J Y, Massie S T, Mikhailenko S N, Miller C E, Moazzen-Ahmadi N, Naumenko O V, Nikitin A V, Orphal J, Perevalov V I, Perrin A, Predoi-Cross A, Rinsland C P, Rotger M, Simeckova M, Smith M A H, Sung K, Tashkun S A, Tennyson J, Toth R A, Vandaele A C, van der Auwera J 2009 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **110** 533

[10] Hammer S, Griffith D W T, Konrad G, Vardag S, Caldwell C, Levin I 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1153

[11] Li X X, Xu L, Gao M G, Tong J J, Jin L, Li S, Wei X L, Feng M C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 180203 (in Chinese) [李相贤, 徐亮, 高闽光, 童晶晶, 金岭, 李胜, 魏秀丽, 冯明春 2013 物理学报 **62** 180203]

[12] William J P, David H P, Nickolas A G 2010 *Technical Report for Period October 2009–September 2010*

- [13] Long D A, Bielska K, Havey D K, Okumura M, Miller C E 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 064308
H, Inoue G 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 364
- [14] Nakamichi S, Kawaguchi Y, Fukuda H, Enami S, Hashimoto S, Kawasaki M, Umekawa T, Morino I, Suto
[15] Mohn J, Werner R A, Buchmann B, Emmenegger L 2007 *J. Mol. Struct.* **834** 95

Influence factors of quantitative analysis precision of greenhouse gases and carbon isotope ratio based on infrared spectroscopy*

Li Xiang-Xian Xu Liang[†] Gao Min-Guang Tong Jing-Jing Feng Ming-Chun
Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences National Engineering Research Center for Environment Optical Monitoring Instrument, Hefei 230031, China)

(Received 9 July 2014; revised manuscript received 22 August 2014)

Abstract

The quantitative analysis based on Fourier transform infrared (FTIR) technology is affected by the temperature and pressure properties of gas and the H₂O cross section, so the applications of FTIR technology to high-precision measurement area of the greenhouse gases and isotope ratio are restricted. Firstly, the methods of correcting the gas property sensitivities and H₂O cross sensitivity are studied, then the standard gas measurements are corrected with these sensitivity correcting functions established through experimental study. The standard deviations of CO, CO₂, N₂O, CH₄ and $\delta^{13}\text{CO}_2$ are all improved after correcting the sensitivities, and reduced by 1.80–3.38 times. These studies are significant for the applications of FTIR technology to the high-precision measurement area of greenhouse gases and isotope ratio.

Keywords: gas property sensitivity, H₂O cross sensitivity, greenhouse gas, carbon isotope ratio

PACS: 42.68.Ca, 95.85.Hp, 42.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.64.024217

* Project supported by the National Key Scientific Instrument and Equipment Development Projects, China (Grant No. 2013YQ22064302), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41305020), and the “Twelfth Five-Year” National Science and Technology Project in Rural Area, China (Grant No. 2012BAJ24B02-5).

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