

基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中 CO₂ 的稳定同位素比值

单昌功 王薇 刘诚 徐兴伟 孙友文 田园 刘文清

Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy

Shan Chang-Gong Wang Wei Liu Cheng Xu Xing-Wei Sun You-Wen Tian Yuan Liu Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 220204 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.220204

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.220204>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I22>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

通道调制型偏振成像系统的偏振参量重建

Reconstruction of polarization parameters in channel modulated polarization imaging system

物理学报.2016, 65(13): 130202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.130202>

差分收敛法对双原子分子高J值转动谱线的预言

R-branch and Q-branch high rotational spectral lines of diatomic molecules using improved difference converging method

物理学报.2016, 65(7): 070202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.070202>

CO₂ 及其碳同位素比值高精度检测研究

High-precision CO₂ and δ¹³CO₂ analysis

物理学报.2013, 62(18): 180203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.180203>

基于傅里叶变换红外光谱法 CO₂ 气体碳同位素比检测研究

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

物理学报.2013, 62(3): 030202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.030202>

静态计算光谱成像仪图谱反演的关键数据处理技术

Critical data processing technology for spectral image inversion in a static computational spectral imager

物理学报.2013, 62(6): 060203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.060203>

基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中CO₂的稳定同位素比值*

单昌功¹⁾²⁾ 王薇^{2)†} 刘诚^{3)‡} 徐兴伟²⁾ 孙友文²⁾ 田园²⁾ 刘文清²⁾

1) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230000)

2) (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)

3) (中国科学技术大学地球与空间科学学院, 合肥 230000)

(2017年6月15日收到; 2017年7月17日收到修改稿)

长期监测大气中CO₂及其稳定同位素不仅可以获得CO₂源和汇信息, 还可以确定不同排放源对大气中CO₂的贡献. 傅里叶变换红外光谱技术是目前大气中痕量气体柱浓度高精度遥测的一种重要方法. 本研究基于地基高分辨率傅里叶变换红外光谱仪采集的近红外太阳吸收光谱反演出大气中CO₂的稳定同位素¹³CO₂和¹²CO₂. 在选择的¹³CO₂的三个光谱窗口和¹²CO₂的两个光谱窗口光谱拟合残差都很小, 光谱拟合质量高. 实验观测期间CO₂同位素¹³CO₂和¹²CO₂的反演误差平均值分别为(1.18±0.27)%和(0.89±0.25)%; 利用Allan方差计算出观测系统的碳同位素比值δ¹³C的测量精度为0.041%. 获得了2015年9月18日至2016年9月24日一年内大气中碳同位素比值δ¹³C的长时间序列. 结果表明, 在整个测量期间δ¹³C在-7.58‰—-11.66‰范围内变化, 平均值为(-9.5±0.57)%; δ¹³C有着明显的季节变化, 冬季最小, 夏季最大. 分析了取暖导致的化石燃料燃烧排放增多是冬季大气中CO₂重同位素¹³CO₂贫化的原因. 观测结果显示了高分辨率傅里叶变换红外光谱仪具有准确和高精度观测大气中CO₂的稳定同位素和同位素比值δ¹³C的能力.

关键词: 傅里叶变换红外光谱技术, 二氧化碳, 稳定同位素比值, 柱浓度

PACS: 02.70.Hm, 07.88.+y, 42.87.-d

DOI: 10.7498/aps.66.220204

1 引言

作为一种重要的温室气体, 大气中CO₂的含量影响全球气候变化, 因此提高对全球碳循环和CO₂源和汇的认识是必要的^[1]. 不同的物理过程、化学过程和生物学过程以不同的方式分馏同位素, 稳定同位素是这些过程的天然示踪剂. 并且, 不同的排放源有不同的同位素成分, 同位素的测量能提供源的相对贡献信息. 植物光合作用、呼吸作用和化石燃料的燃烧在大气中都会留下明显的CO₂同位素信号, 利用不同时空尺度的同位素特征可以辨

别并确定大气碳循环中的源和汇, 因此利用大气中CO₂的稳定碳氧同位素作为示踪因子研究碳循环已经成为研究热点^[2-6].

大气中CO₂的稳定同位素主要包括¹³CO₂, ¹²CO₂和C¹⁸O¹⁶O. 一般而言, 在大气中¹³CO₂的丰度要比¹²CO₂的丰度低得多, 因此常用相对量值表示¹³CO₂同位素的组成, 即用同位素比值δ¹³C来表示:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_S}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰}, \quad (1)$$

R_S 为大气中测量得到的¹³CO₂与¹²CO₂比值, R_{std} 为标准丰度(标准丰度采用Vienna Pee

* 国家自然科学基金(批准号: 41405134, 41775025, 41575021, 91544212, 41605018)、安徽省自然科学基金(批准号: 1608085MD79)和重点研发计划青年基金(2016YFC0200800)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wwang@aiofm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: chliu81@ustc.edu.cn

Dee Belemnite, VPDB 标准, 其中 $R_{\text{std}} = 0.0112372$) [7].

利用观测仪器长期监测大气中 CO_2 及其稳定同位素不仅可以获得 CO_2 源和汇信息, 还可以确定植物光合作用、呼吸作用以及化石燃料的燃烧对大气中 CO_2 的贡献 [8–10]. 目前大气中 CO_2 稳定同位素的观测多是基于原位测量系统, 对同位素的测量有着非常高的准确度和精度 [11–13]. 但是位于近地面的大气同位素的浓度测量会受到地表地形、边界层变化以及气团垂直传输的影响, 导致测量的结果往往不能准确地揭示局部稳定同位素的信息. 采用遥感测量技术可以避免上述因素的干扰, 高精度和高准确度的遥测技术在稳定同位素柱浓度测量中可以为同位素的研究提供关键信息 [14–16].

傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 技术是目前大气中痕量气体遥测的一种重要方法和手段. 全球碳观测网络 (The Total Carbon Column Observing Network, TCCON) 基于地基高分辨率傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transform infrared spectrometers, FTS) 采集近红外太阳光谱, 通过高光谱反演获得大气中 CO_2 , CH_4 , N_2O , H_2O 和 HDO 等温室气体和痕量气体的柱总量, 对温室气体和痕量气体的观测有着高的精度和准确度 [17]. Rokotyan 等 [15] 基于近红外太阳光谱反演出大气中水汽的稳定同位素 H_2^{18}O 在大气中的含量. Reuteret 等 [18] 基于近红外太阳光谱分析了 CO_2 稳定同位素的反演窗口以及反演精度, 但是文中仅利用一个近红外窗口来分析 CO_2 的稳定同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 和 C^{18}O_2 ,

这会导致反演结果具有很大的不确定性.

本文基于地基高分辨率 FTS 采集的太阳吸收光谱来反演大气中 CO_2 的稳定同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$. 介绍了地基高分辨率 FTS 的实验装置、光谱反演算法以及反演参数的设置; 基于高分辨率分子吸收光谱数据库 (high-resolution transmission molecular absorption database, HITRAN) 的分子线参数选择同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 在近红外波段反演的光谱窗口, 利用光谱反演算法拟合光谱窗口的大气透射光谱, 分析了光谱反演误差和同位素比值的测量精度, 以及气象参数对光谱反演结果的影响, 最后获得同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 的时间序列.

2 实验方法

2.1 实验装置

高分辨率 FTS 观测系统安装于安徽光学精密机械研究所光学观测场 (31.9°N, 117.17°E, 海拔 30 m). 观测系统主要由高分辨率 FTS (Bruker IFS125 HR)、太阳追踪仪 (A547) 和气象站组成. FTS 最大光谱分辨率为 0.001 cm^{-1} , 太阳追踪仪的追踪误差为 0.1° . 在晴朗无云的白天连续采集太阳光谱, 光谱分辨率为 0.02 cm^{-1} , 太阳光谱覆盖范围为 $4000\text{--}11000 \text{ cm}^{-1}$ 之间. 高分辨率 FTS 光谱仪和光谱采集流程图见图 1, 太阳追踪仪实时将太阳光导入光谱仪中, 光谱仪连续采集光谱图, 气象站实时记录光谱采集过程中的气象数据, 如大气地表压强、温度、相对湿度和风速、风向等信息. Wang 等 [19] 详细介绍了光谱仪的配置和日常观测模式.

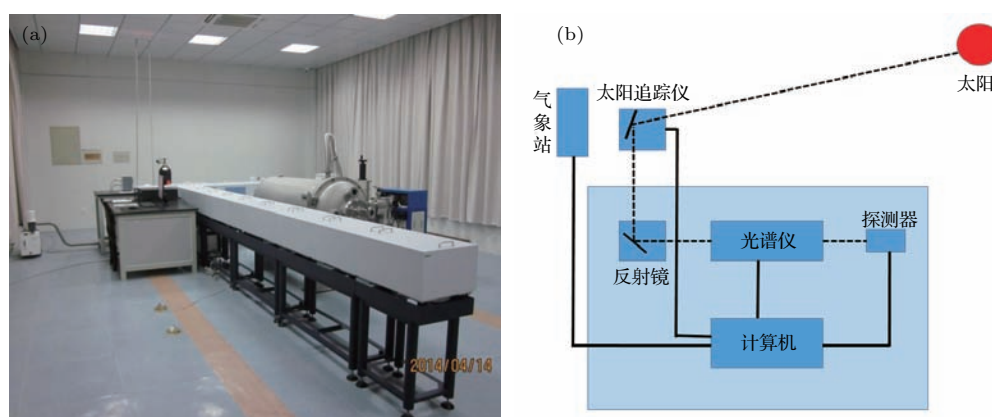


图 1 (网刊彩色) (a) 高分辨率傅里叶变换光谱仪; (b) 太阳光谱采集流程图 (虚线为太阳光路线)

Fig. 1. (color online) (a) The high resolution FTS; (b) the flow chart of collection of solar spectra (the dashed line is the sun light).

2.2 光谱反演算法

光谱反演采用 TCCON 观测网络的标准 GFIT 反演算法, GFIT 算法(4.37版本)基于非线性最小二乘光谱拟合和逐次迭代对太阳光谱进行拟合,从而获得气体的垂直柱浓度^[20]. GFIT 算法主要由前向模型和迭代计算两部分组成. 前向模型主要用于计算在设定参数条件下的大气透射光谱, 迭代计算用于比较拟合的太阳光谱和测量的太阳光谱以获取最优的拟合结果. GFIT 首先反演出大气中 CO₂ 及其稳定同位素的垂直柱浓度, 然后按照下式计算出气体的柱平均干空气混合比(column-averaged dry-air mole fraction, DMF):

$$X_{\text{gas}} = \frac{\text{column}_{\text{gas}}}{\text{column}_{\text{air}}^{\text{dry}}} = 0.2095 \times \frac{\text{column}_{\text{gas}}}{\text{column}_{\text{O}_2}}, \quad (2)$$

$\text{column}_{\text{gas}}$, $\text{column}_{\text{air}}^{\text{dry}}$ 和 $\text{column}_{\text{O}_2}$ 分别是目标气体、干燥大气和氧气的垂直柱浓度. 为了降低反演的系统误差, 以同时观测的大气中氧气柱浓度作为参考来计算目标气体的 DMF^[17].

2.3 反演参数设置

为准确地从高分辨率太阳光谱中反演出 CO₂ 及其稳定同位素的柱浓度, 除了考虑观测站点的

经纬度、海拔高度、大气温湿压先验廓线外, 还需实时记录大气温度、相对湿度、地表压强、风速和风向等气象参数. 另外, 实验室每半个月对压强为 3.5 hPa 的低压氯化氢 (HCl) 气体池进行测量来分析光谱仪的仪器线型函数, 确保仪器具有良好的光学准直^[21-23].

光谱测量过程中仪器内部温度 T_{in} 和内部压强 P_{in} 由一个小型的温湿仪测量, 仪器内部湿度 H_{in} 假定为恒定值 1%. 大气温湿压先验廓线参数采用美国国家环境预测中心/大气研究中心 (National Centers for Environmental Prediction/The National Center for Atmospheric Research, NCEP/NCAR) 再分析数据. 光谱测量时间采用协调世界时间 (Universal Time Coordinated, UTC). 光谱采集过程中如果受到云或气溶胶的干扰, 会导致光谱信噪比下降, 影响反演结果. 为了去除受到云干扰的光谱数据, 采用 Washenfelder 等^[24] 的筛选方法来剔除云和气溶胶的影响, 即光谱采集时间内如果太阳强度变化值 (FVSI) 超过 5%, 而且采集时太阳强度小于设定的阈值, 则该条光谱被筛除. 光谱反演过程中采用的参数及其具体信息如表 1 所列.

表 1 高分辨率太阳光谱反演模型参数
Table 1. Retrieval parameters of high-resolution solar spectra.

参数	数值	参数	数值
模拟大气层顶高度/km	70	风速风向	气象站记录
大气分层数	71	仪器外部温度湿度和压强	气象站记录
温、湿、压廓线	NCEP/NCAR	仪器内部压强/hPa	10
气体先验廓线	经验模型	仪器内部湿度/%	1
经纬度	31.9°N, 117.17°E	仪器内部温度/°C	仪器记录
时间	UTC 时间	太阳光强最低阈值/px × ms	1.0
光谱分辨率/cm ⁻¹	0.02	太阳光强相对波动阈值/%	5

3 结果分析与讨论

3.1 光谱拟合

基于 HITRAN 数据库获得 CO₂ 稳定同位素 ¹³CO₂ 和 ¹²CO₂ 在 4000—11000 cm⁻¹ 范围内的特征吸收波段, 选取出三个适合反演 ¹³CO₂ 的光谱窗口和两个反演 ¹²CO₂ 的光谱窗口. 表 2 和表 3 分别是选取的 ¹³CO₂ 和 ¹²CO₂ 的反演窗口. 用同一个

光谱的多个光谱微窗口同时反演目标气体的含量, 然后对反演结果取平均以降低反演误差.

表 2 ¹³CO₂ 拟合窗口
Table 2. The spectral windows for fitting ¹³CO₂.

序号	中心/cm ⁻¹	宽度/cm ⁻¹	干扰气体
1	4729.5	9	H ₂ O, ¹² CO ₂ , CH ₄
2	4753.5	7	H ₂ O, ¹² CO ₂ , CH ₄
3	4901	26	H ₂ O, ¹² CO ₂ , CH ₄

表3 $^{12}\text{CO}_2$ 拟合窗口
Table 3. The spectral windows for fitting $^{12}\text{CO}_2$.

序号	中心/ cm^{-1}	宽度/ cm^{-1}	干扰气体
1	6220	80	H_2O , HDO , CH_4
2	6339.5	85	H_2O , HDO

图2(a), (b)和(c)是同一条光谱分别在中心波长为4729.5, 4753.5和4901 cm^{-1} 窗口对 $^{13}\text{CO}_2$ 的拟合结果. 光谱采集的UTC时间为2015年10月9日5点1分(北京时间下午13点1分), 测量期间太阳天顶角为40.79°, 太阳光强的FVSI为0.8%. 图中Measured和Fitted分别表示测量光谱和拟合光谱, $^{13}\text{CO}_2$ 是大气中 $^{13}\text{CO}_2$ 的拟合结果, Residual是拟合残差值. 三个窗口的拟合残差均方根误差(root-mean-square error, RMSE)分别为1.2%, 2.3%和1.2%. 可见三个窗口的拟合残差都很小, 残差波动也不大, 所以选取的三个窗口很好地拟合了 $^{13}\text{CO}_2$ 的太阳吸收光谱. 图3(a)和图3(b)是 $^{12}\text{CO}_2$ 在中心波长为6220和6339.5 cm^{-1} 的两个

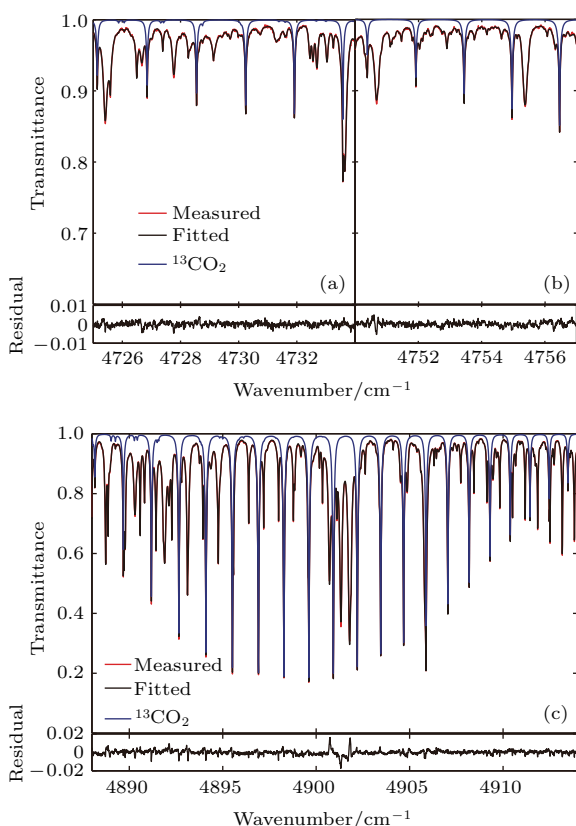


图2 (网刊彩色) $^{13}\text{CO}_2$ 吸收窗口区光谱拟合结果及其拟合残差 (a) 4729.5 cm^{-1} ; (b) 4753.5 cm^{-1} ; (c) 4901 cm^{-1}
Fig. 2. (color online) Typical spectral fitting and fitting residuals of $^{13}\text{CO}_2$ in (a) 4729 cm^{-1} , (b) 4753 cm^{-1} , (c) 4901 cm^{-1} .

窗口的光谱拟合结果. 类似地, 图中Measured和Fitted分别表示测量光谱和拟合光谱, $^{12}\text{CO}_2$ 表示大气中 $^{12}\text{CO}_2$ 的拟合结果, Residual是拟合残差值. 两个窗口的拟合残差RMSE分别为0.64%和0.60%, 因此 $^{12}\text{CO}_2$ 的太阳光谱拟合质量也很高.

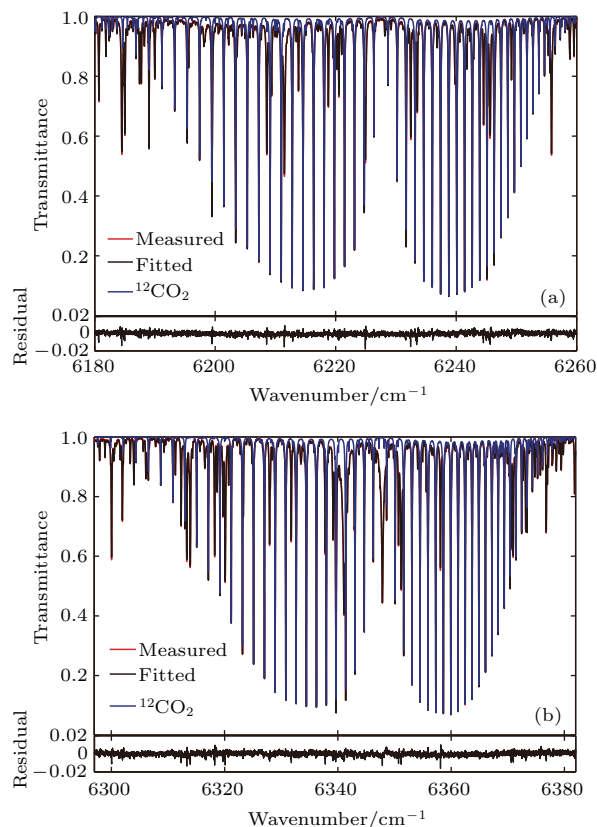


图3 (网刊彩色) $^{12}\text{CO}_2$ 吸收窗口区光谱拟合结果及其拟合残差 (a) 6220 cm^{-1} ; (b) 6339.5 cm^{-1}
Fig. 3. (color online) Typical spectral fitting and fitting residuals of CO_2 in (a) 6220 cm^{-1} , (b) 6339.5 cm^{-1} .

3.2 同位素反演误差和同位素比值观测精度

通过对近红外太阳光谱的反演, 获得2015年9月18日至2016年5月12日同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 的在大气中的含量及各自的反演误差. 光谱拟合迭代的过程是对先验廓线不断调整尺度因子 (scaling factor) 的过程, 迭代终止时对应的尺度因子与气体先验廓线的乘积在整层大气的积分表示气体的垂直柱总量. 气体的反演误差是气体反演中该尺度因子的不确定度, 是GFIT反演算法的输出结果[17]. 图4所示为两个气体反演误差的时间序列. 观测期间, 2015年10月13日、2016年1月14日、2016年4月8日以及2016年4月13日这四天存在云以及重雾霾污染, 导致反演结果误差较大,

而其他观测天¹³CO₂和¹²CO₂反演误差平均值分别为(1.18±0.27)%和(0.89±0.25)%,由此可见,¹³CO₂和¹²CO₂反演误差较小。¹³CO₂的反演误差比¹²CO₂反演误差要略大一些,这是由于¹³CO₂反演中先验廓线是基于¹²CO₂的先验廓线计算而来,同时¹³CO₂在大气中的含量要远低于¹²CO₂,但两者的反演结果误差均在合理范围之内(TCCON标准反演误差范围为0—4%)。

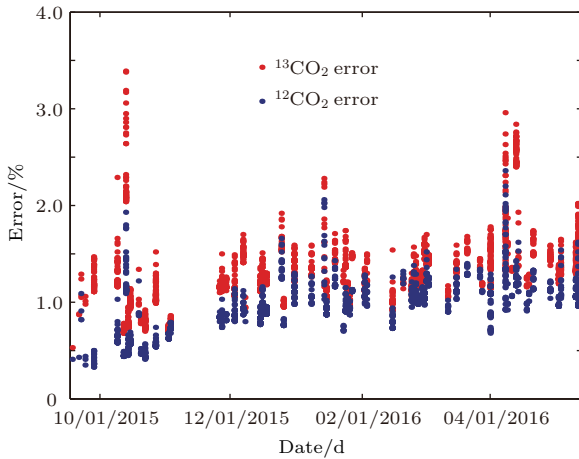


图4 (网刊彩色) ¹³CO₂和¹²CO₂的反演误差时间序列
Fig. 4. (color online) Time series of retrieval errors for ¹³CO₂ and ¹²CO₂.

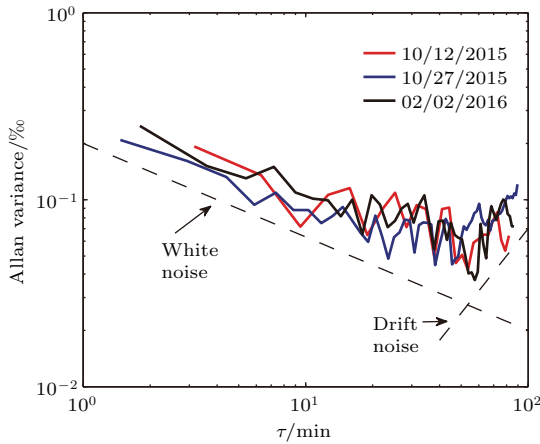


图5 (网刊彩色) Allan 标准偏差, 虚线分别为白噪声和漂移噪声
Fig. 5. (color online) Allan deviations of $\delta^{13}\text{C}$ as a function of the integrating time τ . The dashed lines represent the white noise and drift noise, respectively.

光谱反演中首先获得¹³CO₂和¹²CO₂的DMF值,再利用(1)式计算出 $\delta^{13}\text{C}$ 的时间序列。选取有代表性的三个晴朗无云的观测日,即2015年10月12日、2015年10月27日和2016年2月2日,基于这三日中午11:00—13:00两个小时内的观测数据,

利用Allan方差方法^[25]估算观测系统的测量精度。测量系统对同一个量进行重复测量,精度是这些重复的测量之间的变化性的量度,反映了测量结果的可重复性和可靠性。图5所示为基于三天观测数据计算的Allan标准偏差。三天的Allan标准偏差和积分时间分别为0.042‰, 47 min, 0.045‰, 45 min和0.037‰, 50 min。把三天的Allan标准偏差取平均得到 $\delta^{13}\text{C}$ 的Allan标准偏差为0.041‰,即是 $\delta^{13}\text{C}$ 的测量精度。Griffith等^[26]基于原位FTIR技术,测得大气中 $\delta^{13}\text{C}$ 的测量精度是0.04‰。由此可见,地基遥测仪器达到和原位测量仪器相当的观测精度。

3.3 气象参数对反演结果的影响

太阳光谱反演中需要输入准确的先验参数和气象参数,这些反演参数不准确将导致反演结果出现偏差^[27]。分析了前向模型的先验参数如连续体倾斜量值、内部视场角、零偏置和多普勒效应等参数以及地表压强、大气温度两个气象参数的不确定

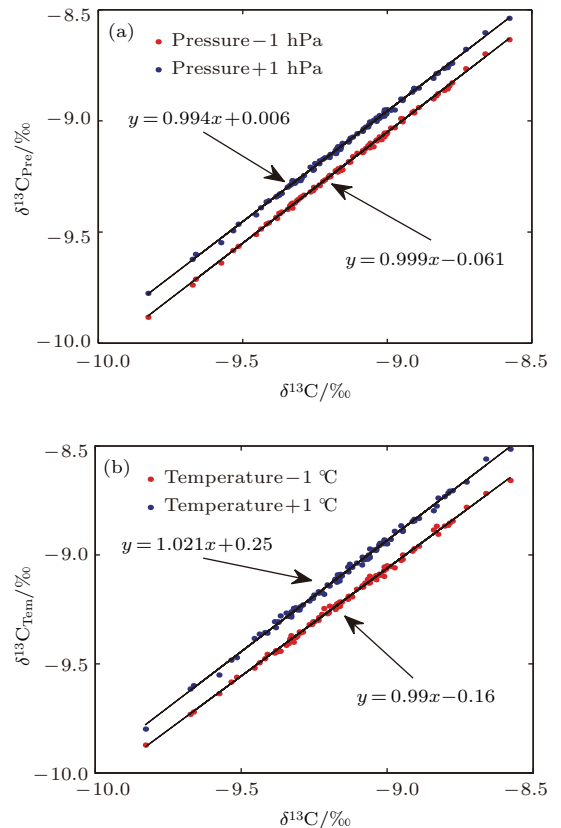


图6 (网刊彩色) 气象参数改变前后 $\delta^{13}\text{C}$ 计算结果对比图 (a)地表压强改变; (b)温度改变
Fig. 6. (color online) Change in $\delta^{13}\text{C}$ due to change in meteorological parameters of (a) ground pressure, (b) temperature.

性对反演结果的影响. 发现先验参数扰动引起的反演结果的偏差最大约为0.02%, 即先验参数的误差对同位素比值反演的影响要比气象参数的影响低一个量级, 因此我们在这里讨论气象参数的不确定性对同位素反演的影响. 选取天气晴朗且观测时间长的一天, 即2015年10月12日(测量时间为09:27—14:45), 对测量光谱进行反演, 在反演中分别对地表压强改变 ± 1 hPa和温度改变 ± 1 °C, 观察 $\delta^{13}\text{C}$ 的计算结果的变化. 图6是改变参数后的反演结果与未改变参数的结果对比. 当温度与压强变化后, $\delta^{13}\text{C}$ 的计算结果均有不同程度的改变, 地表压强增高1 hPa, 反演结果会存在0.49%的平均负偏差, 降低1 hPa则有0.55%的平均正偏差; 温度升高1 °C会出现0.7%的平均负偏差, 温度降低则出现0.65%的平均正偏差. 气象参数出现正偏差, 会导致反演结果存在负偏差, 气象参数存在负偏差则会导致反演结果存在正偏差, 所以先验气象参数的变化会导致反演结果出现偏差, 因此要确保气象参数的准确测量从而确保反演的准确性.

3.4 大气中碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 的时间序列

图7(a)为选择的典型一天即2015年10月12日观测的 $\delta^{13}\text{C}$ 日变化序列, 由图中可以看出, $\delta^{13}\text{C}$ 在一天时间内变化较小, 变化范围在 $(-9.5\text{---}10.7)\text{‰}$ 内. 图7(b)是2015年9月18日

至2016年9月24日整个观测期间同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 的时间序列和日平均值. 由图可见, 在整个测量期间 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -7.58‰ — -11.66‰ 范围内变化, 平均值为 $(-9.5\pm 0.57)\text{‰}$; 并且, 同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 有着明显的季节变化, 冬季(12月、1月和2月) $\delta^{13}\text{C}$ 值最小, 平均值为 $(-9.78\pm 0.47)\text{‰}$, 夏季(6月、7月和8月) $\delta^{13}\text{C}$ 值最大, 平均值为 $(-8.73\pm 0.39)\text{‰}$. 化石燃料排放的同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 一般在 -44‰ — -24‰ 的范围, 而C3和C4植物呼吸的同位素特征变化范围分别在 -21‰ — -35‰ 以及 -12‰ — -15‰ 之间, 背景大气的 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -8‰ [28]. 冬季取暖使得化石燃料燃烧排放更多, 导致 CO_2 中重同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 贫化, $\delta^{13}\text{C}$ 值较小. 在Pang等 [29]的结果中, 2012至2014年北京地区夏季 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值为 $(-10.5\pm 1.3)\text{‰}$, 冬季稍低, 平均值为 $(-11.2\pm 1.4)\text{‰}$; Xu等 [6]测量南京地区2013—2015年 $\delta^{13}\text{C}$ 的一月平均值为 $(-9.07\pm 0.17)\text{‰}$, 七月平均值为 $(-7.63\pm 0.18)\text{‰}$. 我们测量的合肥地区大气中同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化范围与南京地区的原位观测值接近; 与北京地区观测值相比, 合肥地区冬夏季大气同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 都要高, 整体上合肥地区大气中 CO_2 重同位素 $^{13}\text{CO}_2$ 富集, 这与北京地区化石燃料燃烧和水泥生产等排放 CO_2 比合肥排放多有关.

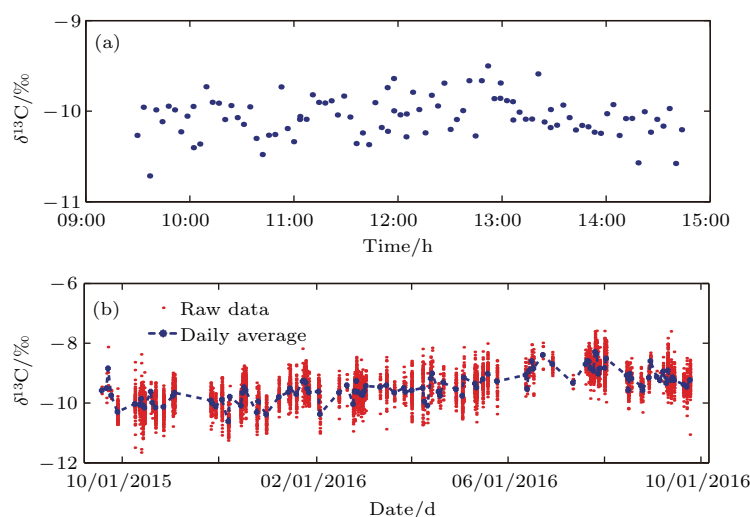


图7 (网刊彩色) (a) $\delta^{13}\text{C}$ 日变化序列(2015/10/12); (b) 整个测量期间 $\delta^{13}\text{C}$ 的长时间序列; 红色圆点代表单个测量值, 蓝色虚线代表日平均值

Fig. 7. (color online) (a) Time series of $\delta^{13}\text{C}$ in a typical day (10/12/2015), (b) time series of $\delta^{13}\text{C}$ from 09/18/2015 to 09/24/2016, the red dots represent the individual measurements and the blue dashed line represents the daily average.

4 总结与结论

长期监测大气中 CO₂ 及其稳定同位素不仅可以获得 CO₂ 源和汇信息, 还可以确定不同排放源对大气中 CO₂ 的贡献. FTIR 光谱技术是目前大气中痕量气体柱浓度准确遥测的一种重要方法. 本研究基于地基高分辨率 FTS 采集近红外太阳吸收光谱, 利用 GFIT 算法反演大气中 CO₂ 的稳定同位素 ¹³CO₂ 和 ¹²CO₂. 首先基于同位素 ¹³CO₂ 和 ¹²CO₂ 的特征吸收, 确定适合反演 ¹³CO₂ 的三个光谱窗口和 ¹²CO₂ 的两个光谱窗口. 在反演 ¹³CO₂ 的三个窗口拟合残差的 RMSE 分别为 1.2%, 2.3% 和 1.2%, 反演 ¹²CO₂ 的两个窗口的 RMSE 分别为 0.64% 和 0.60%, 拟合残差都很小, 光谱拟合质量高.

分析了实验观测期间 CO₂ 同位素 ¹³CO₂ 和 ¹²CO₂ 的反演误差和同位素比值 δ¹³C 的观测精度. 结果表明, ¹³CO₂ 和 ¹²CO₂ 反演误差很小, 平均值分别为 (1.18±0.27)% 和 (0.89±0.25)%; 选取典型的三个晴朗无云的观测日的同位素比值在中午的观测值, 利用 Allan 方差方法计算出观测系统的测量精度为 0.041‰, 与文献中的原位测量仪器的测量精度相当.

讨论了先验参数和气象参数的不准确性对 CO₂ 同位素反演结果的影响. 研究结果表明, 气象参数的正偏差会导致反演的同位素比值存在负偏差, 气象参数的负偏差会导致反演结果出现正偏差, 因此确保气象参数的准确测量对反演结果的准确性很重要.

通过对高分辨率近红外太阳吸收光谱的反演, 我们获得了 2015 年 9 月 18 日至 2016 年 9 月 24 日一年内大气中碳同位素比值 δ¹³C 的长时间序列. 研究表明, δ¹³C 在一天内变化较小, 在典型的一天内变化范围为 (-9.5—-10.7)‰. 在整个测量期间 δ¹³C 在 -7.58‰—-11.66‰ 范围内变化, 平均值为 (-9.5±0.57)‰; 并且, δ¹³C 有着明显的季节变化, 冬季最小, 平均值为 (-9.78±0.47)‰, 夏季最大, 平均值为 (-8.73±0.39)‰. 分析了冬季取暖导致的化石燃料燃烧排放增多是冬季大气中 CO₂ 重同位素 ¹³CO₂ 贫化的原因.

实验结果显示了高分辨率傅里叶变换红外光谱仪具有准确和高精度观测大气中 CO₂ 的稳定同位素 ¹³CO₂, ¹²CO₂ 和同位素比值 δ¹³C 的能

力. 下一步的研究工作是研究 CO₂ 的稳定同位素 C¹⁸O¹⁶O 的光谱特征, 确定反演的合适光谱窗口. 将 CO₂ 的碳同位素比值和氧同位素比值结合能进一步确定不同排放源的贡献.

参考文献

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2014 *Climate Change 2014: the Physical Science Basis* (Geneva: IPCC Secretariat) p2
- [2] Gorka M, Lewicka S D 2013 *Appl. Geochem.* **35** 7
- [3] Wada R, Pearce J K, Nakayama T, Matsumi Y, Hiyama T, Inoue G, Shibata T 2011 *Atmos. Environ.* **45** 1168
- [4] Pataki D E, Bowling D R, Ehleringer J R 2003 *J. Geophys. Res. Atmos.* **08** 1
- [5] Takahashi H A, Konohira E, Hiyama T, Minami M, Nakamura T, Yoshida N 2002 *Tellus B* **54** 97
- [6] Xu J, Lee X, Xiao W, Cao C, Liu S, Wen X, Xu J, Zhang Z, Zhao J 2016 *Atmos. Chem. Phys.* **16** 3385
- [7] Werner R A, Brand W A 2001 *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15** 501
- [8] 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, 董晶晶, 魏秀丽, 冯明春, 金岭, 王亚萍, 石建国 2013 物理学报 **62** 030202]
- [9] Sturm P, Leuenberger M, Valentino F L, Lehmann B, Ihly B 2006 *Atmos. Chem. Phys.* **6** 1991
- [10] Liu W, Wei N N, Wang G H, Yao J, Zeng Y S, Fan X B, Geng Y H, Li Y 2012 *Environ. Sci.* **33** 1041 (in Chinese) [刘卫, 卫楠楠, 王广华, 姚剑, 曾友石, 范雪波, 耿彦红, 李燕 2012 环境科学 **33** 1041]
- [11] Sturm P, Tuzson B, Henne S, Emmenegger L 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1659
- [12] Chen J M, Mo G, Deng F 2016 *Geosci. Model Develop.* **10** 1131
- [13] Moore J, Jacobson A D 2015 *Elem. Sci. Anth.* **3** 52
- [14] Deutscher N M, Sherlock V, Mikaloff F S E, Griffith D W T, Notholt J, Macatangay R, Connor B J, Robinson J, Shiona H, Velazco V A, Wang Y, Wennberg P O, Wunch D 2014 *Atmos. Chem. Phys.* **14** 9883
- [15] Rokotyan N V, Zakharov V I, Gribanov K G, Schneider M, Bréon F M, Jouzel J, Imasu R, Werner M, Butzin M, Petri C, Warneke T, Notholt J 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 2567
- [16] Boesch H, Deutscher N M, Warneke T, Byckling K, Coggan A J, Griffith D W T, Notholt J, Parker R J, Wang Z 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 599
- [17] Wunch D, Toon G C, Blavier J F L, Washenfelder R A, Notholt J, Connor B 2011 *Philosoph. Trans. Royal Soc. London A: Math. Phys. Engineer. Sci.* **369** 2087
- [18] Reuter M, Bovensmann H, Buchwitz M, Burrows J P, Deutscher N M, Heymann J, Rozanov A, Schneising O, Suto H, Toon G C, Warneke T 2012 *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Trans.* **113** 2009

- [19] Wang W, Tian Y, Liu C, Sun Y W, Liu W Q, Xie P H, Liu J G, Xu J, Morino I, Velazco V A, Griffith D W T, Notholt J, Warneke T 2017 *Atmos. Meas. Tech.* **0** 1
- [20] Wunch D, Toon G C, Sherlock V, Deutscher N M, Liu X, Feist D G, Wennberg P O 2015 *Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA*
- [21] Keppel-Aleks G, Wennberg P O, Schneider T 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 3581
- [22] Hase F, Drouin B J, Roehl C M, Toon G C, Wennberg P O, Wunch D, Blumenstock T, Desmet F, Feist D G, Heikkinen P, de Mazière M, Rettinger M, Robinson J, Schneider M, Sherlock V, Sussmann R, Té Y, Warneke T, Weinzier C 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 3527
- [23] Hase F 2012 *Atmos. Meas. Tech.* **5** 603
- [24] Washenfelder R A, Toon G C, Blavier J F, Yang Z, Allen N T, Wennberg P O, Vay S A, Matross D M, Daube B C 2006 *J. Geophys. Res. Atmosph.* **111** 5295
- [25] Werle P, Mücke R, Slemr F 1993 *Appl. Phys. B* **57** 131
- [26] Griffith D W T, Deutscher N M, Caldow C, Kettlewell G, Riggenbach M, Hammer S 2012 *Atmos. Meas. Tech.* **5** 2481
- [27] Buschmann M, Deutscher N M, Sherlock V, Palm M, Warneke T, Notholt J 2016 *Atmos. Meas. Tech.* **9** 577
- [28] Cambaliza M O L 2010 *Ph. D. Dissertation* (Pullman: Washington State University)
- [29] Pang J, Wen X, Sun X 2016 *Sci. Total Environ.* **539** 322

Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy*

Shan Chang-Gong¹⁾²⁾ Wang Wei^{2)†} Liu Cheng^{3)‡} Xu Xing-Wei²⁾ Sun You-Wen²⁾
Tian Yuan²⁾ Liu Wen-Qing²⁾

1) (School of Environment science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China)

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

3) (School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China)

(Received 15 June 2017; revised manuscript received 17 July 2017)

Abstract

Long-term measurement of CO₂ and its stable isotopes not only obtain the CO₂ sources and sink information, but also determine the contributions of different emission sources to atmospheric CO₂. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is an important technique which can provide highly precise remote sensing of column abundances of atmospheric trace gases. In the study, the stable isotopes of atmospheric CO₂, ¹³CO₂ and ¹²CO₂, are retrieved from the near-infrared solar absorption spectra collected by a ground-based high-resolution Fourier transform spectrometer. Three spectral windows of ¹³CO₂ and two spectral windows of ¹²CO₂ are chosen to retrieve the two species. The root mean square spectral fitting residuals are about 1.2%, 2.3% and 1.2% for the three spectral windows of ¹³CO₂, and about 0.64% and 0.60% for the two spectral windows of ¹²CO₂, respectively. The small spectral fitting residuals indicate the high-quality spectral fitting. The mean retrieval errors are (1.18±0.27)% and (0.89±0.25)% for ¹³CO₂ and ¹²CO₂ during the experiment, respectively. The measurement precision of carbon isotopic ratio δ¹³C for the observation system is estimated to be about 0.041‰ based on the Allan variance method, comparable to the precision of *in situ* FTIR measurement. Moreover, long time series of atmospheric δ¹³C in one year from September 18, 2015 to September 24,

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41405134, 41775025, 41575021, 91544212, 41605018), the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1608085MD79) and the National Key Technology R&D Program of China (Grant No. 2016YFC0200800).

† Corresponding author. E-mail: wwang@aiofm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chliu81@ustc.edu.cn

2016 is obtained. The results show that atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ varies from -7.58‰ to -11.66‰ , and the mean value is about $(-9.5\pm 0.57)\text{‰}$ over the duration of the experiment. Also, time series of carbon isotopic signature $\delta^{13}\text{C}$ has an obvious seasonal trend, with a minimum of $(-9.35\pm 0.47)\text{‰}$ in winter and a maximum of $(-8.73\pm 0.39)\text{‰}$ in summer. The further analysis suggests that the increase of emission from the fossil fuel burning due to heating may explain the depletion of heavy isotope $^{13}\text{CO}_2$ in winter. Additionally, it is revealed that the variation range of atmospheric ^{13}C observed in Hefei area is consistent with the reported values in Nanjing area based on in situ measurement, while $\delta^{13}\text{C}$ values in summer and winter are higher than the corresponding values detected in Beijing area as indicated in recent publications, which may result from the fact that the CO_2 emissions from the fossil fuel combustion in Beijing are more than those in Hefei. The experimental results demonstrate the ability of the ground-based high-resolution FTIR to detect the stable isotopes of atmospheric CO_2 , $^{13}\text{CO}_2$ and $^{12}\text{CO}_2$, and carbon isotopic ratio $\delta^{13}\text{C}$ with a high precision and accuracy.

Keywords: Fourier transform infrared spectroscopy, stable isotopic ratio, carbon dioxide, column abundance

PACS: 02.70.Hm, 07.88.+y, 42.87.-d

DOI: [10.7498/aps.66.220204](https://doi.org/10.7498/aps.66.220204)