

傅里叶变换红外光谱法测量大气中 CO₂ 和 H₂O 的稳定同位素

王 薇^{1,2}, 刘文清², 张天舒²

1. 中国科学技术大学物理学院, 安徽 合肥 230026

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, 安徽 合肥 230031

摘 要 光谱技术的发展使得连续测量环境大气中的稳定同位素成为可能。描述了应用傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术测量环境大气中稳定同位素的方法。为了验证该方法对环境大气中的稳定同位素进行连续测量的可行性,在七天的外场实验中,应用开放光程 FTIR 系统直接测量环境大气中 CO₂ 的稳定同位素 ¹²CO₂, ¹³CO₂ 和 H₂O 的稳定同位素 H₂¹⁶O 和 HD¹⁶O, 并得到大气中碳同位素比值 δ¹³C 和氧同位素比值 δD。对同位素比值 δ¹³C 和 δD, 系统的测量精度分别约为 1.08‰ 和 1.32‰。采用 Keeling 图方法,在不同的时间尺度上对 CO₂ 和 H₂O 的同位素数据进行分析,得到了水汽地表蒸散的氧同位素特征 δ_{ET}。外场实验的结果证明了开放光程 FTIR 系统长期测量环境大气中稳定同位素的潜力。

关键词 光谱学; 稳定同位素; 傅里叶变换红外光谱; 二氧化碳; 水汽; 环境大气

中图分类号: TN219; O433

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)08-2017-07

引 言

近年来,大气稳定同位素的测量已经成为理解其在碳循环和水循环中所起作用的一个有力的工具^[1-3]。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相对贡献的信息,有利于研究排放的源和汇。

分析大气稳定同位素成分的传统方法是同位素比值质谱技术(IRMS)。其分析精度高,但分析前需要对大气样品进行瓶采集和前期处理,限制了分析样品的数量和频率,不适合连续和实时的外场测量^[4,5]。近来发展的光谱技术有潜力克服上述限制,已经出现了以多种光谱技术测量 CO₂ 和 H₂O 的同位素。最早出现的是非分散红外(NDIR)光谱技术,尽管 NDIR 仪器简单、成本低,但其光谱分辨率低^[6]。激光吸收光谱技术已经成功地用于连续、实时测量大气稳定同位素,包括可调谐二极管激光器(TDLAS)技术^[7-9]、量子级联激光(QCLAS)吸收光谱技术^[10,11]、腔衰荡光谱技术^[12,13]等。激光技术通常分析感兴趣的同位素的转动-振动跃迁形成的一个或多个短波段。其测量精度较高,但是,这些仪器通常非常复杂、并且成本高。中红外光谱波段尤其适合同位

素的测量,因为在这个波段每个同位素有其自身的转动-振动光谱,因此可以用中红外光谱较宽的转动-振动带来确定同位素的浓度,例如傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术。该技术能在较宽的光谱波段同时分析多个气体样品,并且能用同一个光谱直接分析不同的同位素特征^[3,14]。

本工作以 FTIR 光谱技术测量环境大气中稳定同位素。为了研究开放光程 FTIR 系统对环境大气的稳定同位素进行连续和长期测量的可行性,进行了连续 7 天测量环境大气中 CO₂ 和 H₂O 的稳定同位素的外场实验,并研究环境大气中 CO₂ 和 H₂O 的同位素比值 δ¹³C 和 δD 随时间的变化规律。

1 实验部分

1.1 实验场地

2012年9月21日到28日在合肥市董铺岛某实验楼前的空地上(31°91'N, 117°18'E)进行外场实验(图1)。距离该实验楼最近的建筑约300 m远,实验楼周围是高大的树和灌木,约50 m远是董铺水库,测量仪器距离实验楼约30 m。测量在初秋季节进行,植被生长依然良好。测量期间以晴朗天气为主,9月21日白天有阵雨,降水量约6 mm的降雨,测量从9月21日晚上约20:00开始,此后几天的测量期没有降雨过程。实验期间平均气温为22.3℃,最高气温28.6

收稿日期: 2012-12-13, 修订日期: 2013-03-04

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-EW-N07), 环保公益性行业专项(201109007)和国家自然科学基金项目(60908035)资助

作者简介: 王 薇, 女, 1975年生, 中国科学技术大学物理学院博士研究生 e-mail: wwang@aiofm.ac.cn



Fig. 1 Study site and instrumentation

(a): Schematic of study site; (b): Open optical path and instrument for meteorological observations; (c): A small room with which the FTIR spectrometer was installed

℃, 最低气温 17.8 ℃。

1.2 FTIR 测量系统和气象观测

外场测量中用到的开放光程 FTIR 系统主要由红外光源、发射望远镜、接收望远镜、FTIR 光谱仪和计算机组成, 如图 2 所示。用一个分辨率为 1 cm^{-1} 的 FTIR 光谱仪 (IRcube, Bruker Optik GmbH) 来分析气体样品, 其配备有热电制冷的 MIR DLATGS 探测器。为了高精度同时分析 CO_2 和 H_2O 的同位素, 用 128 次扫描 (约 7 min) 收集光谱, 扫描次数是光谱平均时间和光谱信噪比的折中。光谱仪、接收望远镜和红外光源、发射望远镜距地面高约 1.0~1.1 m。开放光程设定为 53 m, 光谱记录范围是 $500\sim 5\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。为了使仪器的温度漂移最小化和避免凝结现象, FTIR 光谱仪和接收望远镜被置于一个相对封闭的小房子中, 房子的温度控制在约 22 ℃。

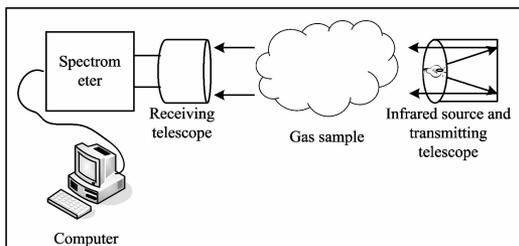


Fig. 2 Diagram of the open-path FTIR system

在用 FTIR 系统连续测量环境大气中气体成分的同时, 用一个三维超声风速仪 (R3-50, Gill Instruments Ltd) 和一个温度湿度传感器 (HMP155, Vaisala HUMICAP) 来测量风场信息和环境大气的温度和相对湿度。风速仪距地面高 2.2 m, 与 FTIR 开放光程的垂直距离约为 1.5 m, 以 10 Hz 的频率记录三维风速和声温。温度湿度传感器距地面高 1.6 m, 位于超声风速仪附近, 与光谱仪距离 1.7 m。温湿传感器以 0.5 Hz 的频率采集大气温度和相对湿度。

1.3 光谱分析

以非线性最小二乘算法, 用一系列参考光谱来迭代拟合测量的样品光谱, 由最佳拟合的参数确定痕量气体成分的浓度。用 HITRAN 数据库的吸收线参数、光程、样品气体的温度和压强, 结合包括分辨率、相位误差和光谱偏移等效应的仪器线型来计算参考光谱。对光谱分析的详细描述, 见参考

文献[15, 16]。

在光谱分析中, 通常以两个标准来选择光谱波段: (1) 在此光谱波段, 待反演的气体有强的吸收特征; (2) 样品中其他的痕量气体有最小的干扰。考虑到大气中同一分子的不同同位素丰度一般有一定的差别, 确定同一个分子的不同同位素成分必须要选择合适的光谱波段来进行拟合。大气中 $^{12}\text{CO}_2$ 的丰度约是 $^{13}\text{CO}_2$ 的 100 倍, 而 H_2^{16}O 比 HD^{16}O 的丰度大了约三个数量级。因此, 为了反演丰度较低的同位素的浓度, 应该选择丰度较高的分子在此波段没有强的吸收特征的光谱窗口。遵循上述原则, 在本研究中, 选择 $2\,600\sim 2\,840 \text{ cm}^{-1}$ 波段来拟合 HD^{16}O , 因为在此光谱区域 HD^{16}O 是唯一的强吸收物质, 而用 $2\,920\sim 3\,140 \text{ cm}^{-1}$ 波段来反演 H_2^{16}O 的浓度, 在 $2\,102\sim 2\,320 \text{ cm}^{-1}$ 光谱窗口来反演 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的浓度。

1.4 Keeling 图方法

同位素比值通常用 δ 表示 (单位为 ‰), 定义为

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1\,000 \quad (1)$$

式中, R_{sample} 和 R_{standard} 分别是待测样品和国际通用标准物质中重同位素和轻同位素丰度之比。对 CO_2 的同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$, 常用的参考标准是 V-PDB, 根据此标准, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 为 $1.123\,72 \times 10^{-2}$ [14]; 对 H_2O 的同位素比值 δD , 参考标准物质 V-SMOW 中 H_2O 的第四丰度同位素 HD^{16}O 与第一丰度同位素 H_2^{16}O 的丰度之比为 $3.115\,2 \times 10^{-4}$ [17]。

Keeling[18, 19] 首次利用大气 CO_2 浓度和碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 之间的关系来解释大气 CO_2 中 $\delta^{13}\text{C}$ 的变化, 并得到生态系统呼吸的同位素特征。Keeling 图方法的基础是质量守恒[20, 21]。假定环境大气中某个气体的浓度 (c_c) 是由背景大气浓度 (c_B) 和生态系统的额外源的贡献 (c_S) 组成, 即

$$c_c = c_B + c_S \quad (2)$$

等式的两边乘以每个成分的碳同位素比值, 移项得到

$$\delta^{13}c_c = \frac{c_B(\delta^{13}c_B - \delta^{13}c_S)}{c_c} + \delta^{13}c_S \quad (3)$$

Keeling 证明如果两个源的同位素比值在测量期间不随时间变化, 即等式(3)中的 $\delta^{13}c_B$ 和 $\delta^{13}c_S$ 不随时间变化, 则大气 CO_2 中 $\delta^{13}c_c$ 与 CO_2 浓度的倒数有线性关系。Keeling 图线性回归的 y 轴截距即为额外源的同位素特征 $\delta^{13}c_S$ 。与之类似,

水汽的 Keeling 等式可写为

$$\delta_a = \frac{c_b(\delta_b - \delta_{ET})}{c_a} + \delta_{ET} \quad (4)$$

式中, c_a 和 δ_a 分别为测量的大气水汽的混合比和同位素比值, c_b 和 δ_b 是背景大气的混合比和同位素比值, δ_{ET} 是增加的水汽的 δ 值。假定 c_a 和 δ_a 的变化只是由地表蒸散产生的, 并假定 δ_b , δ_{ET} 和 c_b 在测量期不随时间变化, 则 δ_a 对 $1/c_a$ 的 Keeling 图应是直线, y 轴的截距就是地表蒸散的同位素特征 (δ_{ET})。

2 结果与讨论

2.1 大气湍流特征和气象条件

在七天的实验期, 用风速仪每半小时记录的数据计算出风场特征, 图 3 和图 4 所示是 Obukhov 稳定度长度 L 和大气摩擦速度 u_* 。图 3 表明, 在测量期的白天, 从上午 8:00 左右到下午约 17:00, 几乎所有的稳定度长度 L 的值都小于 0, 代表了大气不稳定条件; 而多数晚上 $L > 0$, 对应的是大气稳定分层。但是在 9 月 21、22 和 23 日晚上, 从下午 17:00 左右到第二天凌晨约 5:00, 多数 $L < 0$ 。由图 4 可以看出, 小的 u_* 值通常与大气稳定条件有关。白天, 从约 8:00 到 15:00 左右, 几乎所有的 u_* 值都大于 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 并且很多值大于 $0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但是, 晚上几乎所有的 u_* 值都小于 $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

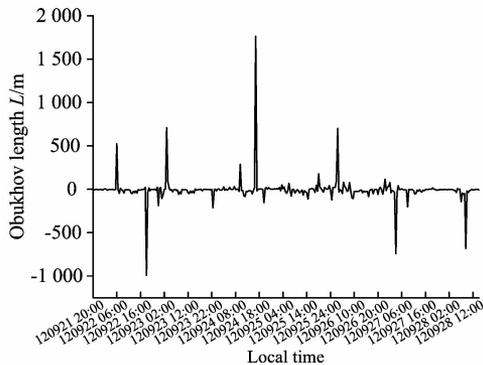


Fig. 3 Time series of Obukhov length L during the measurement period

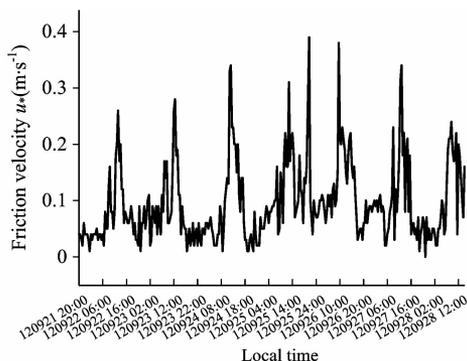


Fig. 4 Time series of friction velocity u_* during the measurement period

图 5 和图 6 所示是温湿传感器记录的数据在 10 分钟内取平均得到的值。两者都表现出明显的昼夜循环变化, 但变化趋势似乎相反。大气温度通常在凌晨约 5:30 达到最小值。日出后(约 6:00)温度开始快速上升, 在下午约 12:30—14:30 达到最大值, 然后开始下降。而大气相对湿度通常在日出附近达到最大值, 在下午约 12:00—15:30 达到最小值。

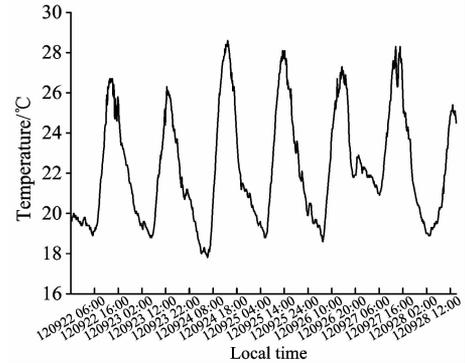


Fig. 5 Time series of the atmospheric temperature during the measurement period

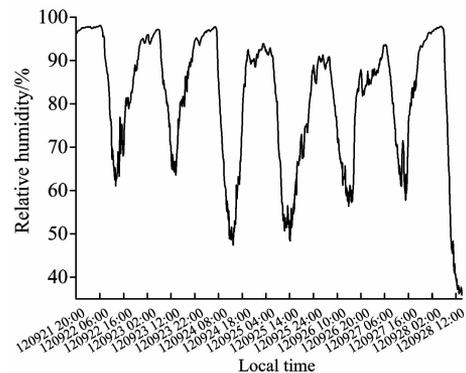


Fig. 6 Time series of the atmospheric relative humidity during the measurement period

2.2 FTIR 系统的测量精度

开放光程 FTIR 系统没有进行绝对的标定, 因为吸收路径对大气开放, 很难应用标定气体。通过比较测量光谱和基于 HITRAN08 数据库的计算光谱来确定 FTIR 系统的气体反演误差。整个测量期 CO_2 的同位素 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 反演误差分别约为 0.38% 和 0.34%; 而水汽同位素 H_2^{16}O 和 HD^{16}O 测量的误差约为 0.24% 和 0.65%。

外场实验前, 在实验室环境条件下, 用 FTIR 系统连续测量环境大气中的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD , 系统参数设置如 1.2 节描述。由于实验室场地条件的限制, 开放光程长度为 45 m。这时环境条件相对稳定, 气体浓度稳定, 取 90 min 内测量的同位素比值的标准偏差来作为 FTIR 系统的测量精度, $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 分别约为 1.08% 和 1.32%。

2.3 环境大气中的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$

实验期间, 连续测量大气中 CO_2 的稳定同位素 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 的浓度。由图 7 和图 8 可以看出, $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 浓度

的变化有强相关性, 显示出明显的昼夜循环。两者的浓度通常在凌晨约 1:00—4:00 间达到最大值, 而 9 月 27、28 日在日出附近(约 5:30—6:30)达到最大值; 一般在下午 14:30—16:30 间达到最小值。对生态系统而言, CO_2 浓度的变化是光合作用、呼吸作用和湍流传输过程综合作用的结果^[3, 22, 23]。白天, 光合作用是 CO_2 重要的汇, 而在晚上呼吸作用是其主要的源。晚上, 近地层大气通常是低的 u_* 值和稳定分层(图 3 和图 4), 因此夜间稳定边界层阻止了大气的垂直混合, 导致 CO_2 的累积。另外, 在 9 月 24 日的 19:30—20:30 出现一较大的峰值, 这可能与实验楼的实验排放有关。在 9 月 26 日晚上 22:10 左右出现一较小谷值, 可能是由于在这一时段大气的垂直混合较强, 晚上 19:30—21:30 间大气温度有一短暂的上升(图 5), 反映了逆温层的变化, 并且在 22:00 左右大气稳定度长度 L 为负值(图 3), 显示出不稳定分层。

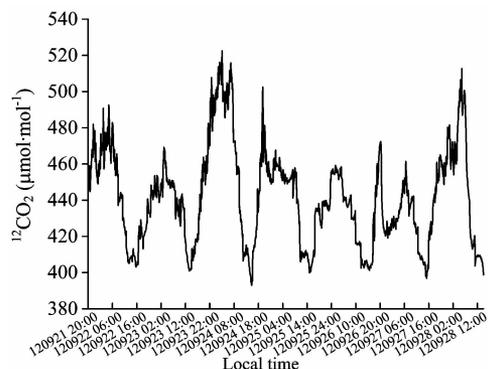


Fig. 7 Time series of the concentration of $^{12}\text{CO}_2$ during the measurement period

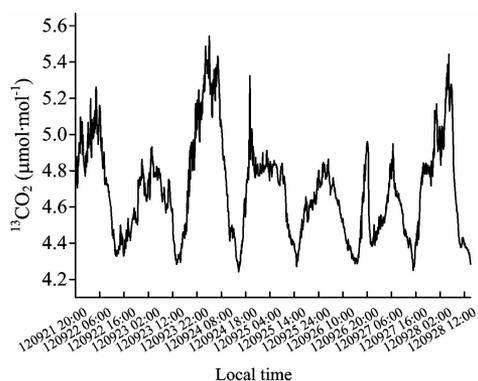


Fig. 8 Time series of the concentration of $^{13}\text{CO}_2$ during the measurement period

碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 变化剧烈, 幅度很大, 最大变化幅度约为 75‰, 通常在中午约 11:00 到 13:30 出现最大值, 其时间序列与 CO_2 的浓度或其倒数没有明显的关系(图 9)。测量的碳同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 在 -88.3‰ 和 -13.4‰ 之间, 而 Griffith 等^[3] 测量环境大气的值在 -15‰ 到约 0‰ 之间、McManus 等^[10] 测量环境大气的值在 -12‰ 到约 -8‰ 之间, 本实验中测量的值偏小。这可能是由于受到实验排放的影响, 因

为研究场地紧邻实验楼, 并且也有其他的人为排放, 例如场地附近常出现机动车等。

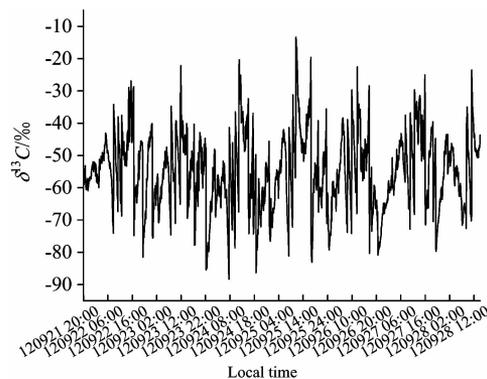


Fig. 9 Time series of the isotopic ratio $\delta^{13}\text{C}$ during the measurement period

用 Keeling 图方法对数据做进一步的分析。Pataki 等^[20] 建议只对晚上的数据应用 Keeling 图方法, 因为这时大气稳定, 光合作用停止, 改变冠层 CO_2 浓度的唯一的源是生态系统的呼吸作用。图 10 给出了 9 月 21 日到 28 日所有夜晚(21:00—3:00)的数据的 Keeling 图。很显然, $\delta^{13}\text{C}$ 和 CO_2 总浓度倒数之间没有线性关系 ($R^2 = 0.003$), 表明在整个测量期背景大气和额外源的碳同位素比值都保持不变的 Keeling 假定不成立。夜晚, 除了大气背景和生态系统呼吸外很可能还有其他未知的源在排放碳。因此, 在这个实验场地很难确定生态系统呼吸的碳的同位素成分。

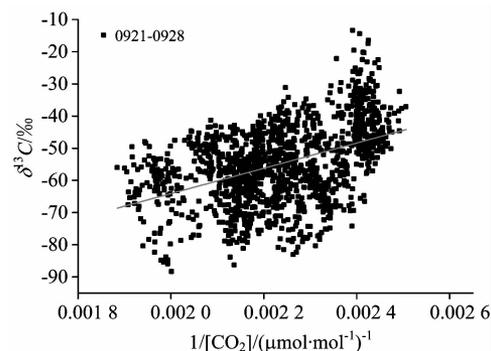


Fig. 10 Keeling plot of all nighttime data of the isotopic ratio $\delta^{13}\text{C}$ and the total CO_2 concentration

2.4 环境大气中的 H_2^{16}O 和 HD^{16}O

在 7 d 的实验期直接测量大气中水汽同位素 H_2^{16}O 和 HD^{16}O 的混合比。图 11 和图 12 表明, 两者的混合比变化高度相关, 变化趋势一致。通常在下午 12:00—17:00 间达到最小值, 显示出弱的昼夜循环变化。9 月 28 日为一次来自北方的干燥冷空气过境过程, 由图 11 和图 12 可以看出从上午约 7:00 开始大气中水汽含量迅速下降。除了 9 月 28 日外, H_2^{16}O 在一天内的最大变化为约 0.67‰, HD^{16}O 在一天内的最大变化为约 1.70×10^{-4} (%)。并且, 两个同位素混合比在不同天之间变化较大。

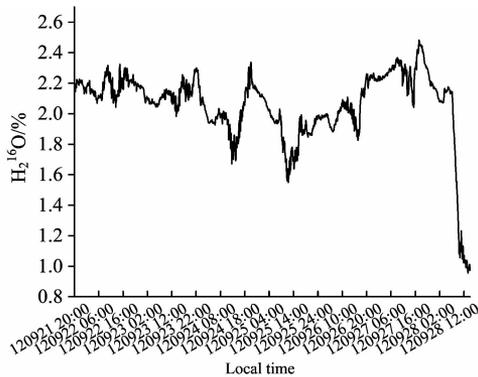


Fig. 11 Time series of the mixing ratio of H_2^{16}O during the measurement period

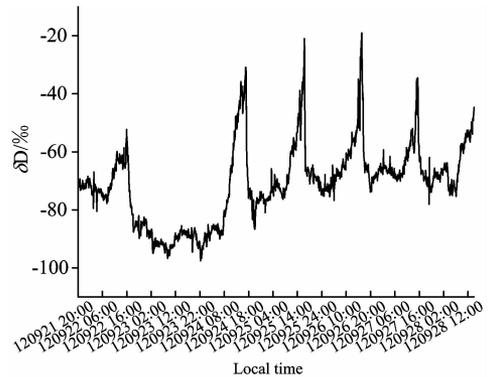


Fig. 13 Time series of the isotopic ratio δD during the measurement period

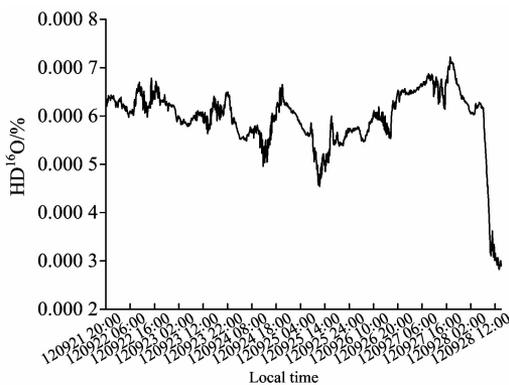


Fig. 12 Time series of the mixing ratio of HD^{16}O during the measurement period

图 13 给出了氘同位素比值 δD 的时间序列。由图看出, δD 日变化明显, 最大值通常出现在下午约 15:30—16:30 之间, 此后开始迅速下降直到日落后, 晚上 δD 变化不大, 日出后又开始逐渐上升。在一天的时间尺度上 δD 的变化幅度最大为 61.8‰。在生态系统中, 大气中 δD 的变化是土壤蒸发、植物蒸腾和其他环境因子共同作用的结果。研究表明^[24], 土壤地表蒸发的水汽由于分馏作用造成重同位素贫化。另一方面, 植物在水分经树干向叶片迁移的过程中通常无同位素的分馏作用; 当植物蒸腾处于同位素稳定平衡态时, 蒸腾水汽的同位素成分等于植物吸收的土壤中水的同位素成分, 因此蒸腾水汽的同位素成分与背景大气相比重同位素富集。每天下午较大的 δD 值也许是因为植物蒸腾此时处于同位素稳定平衡态, 而其他时段例如上午或晚上温度较低, 植物蒸腾没有处于稳定平衡态。在 9 月 23 日下午 δD 没有出现较大的峰值, 而气象条件例如温度、相对湿度以及大气湍流特征与其他天相比没有大的变化, 这可能是由于此时段人为排放源掩盖了这个趋势。9 月 22 日的 δD 峰值明显低于其他天的最大值, 这可能受到前一天降雨的影响。测量的大气水汽的 δD 位于 -97.6‰ 和 -19.0‰ 之间, Griffith 等^[3] 所测的对应值为 -200‰ 到约 -100‰ 之间、Twining 等^[2] 所测的对应值为 -160‰ 到约 -80‰ 之间、Wen 等^[7] 所测的对应值为 -370.3‰ 到约 -117.6‰ 之间。

将氘同位素比值的时间序列和水汽的总浓度进行比较, 发现 δD 的变化和 H_2O 的总混合比有弱的相关性, 而对数据进行 Keeling 分析也证明了这一点。图 14 是对测量期所有数据做的 Keeling 图, 其离散较大, 但 δD 和 H_2O 的总浓度的倒数之间存在弱的线性关系 ($R^2 = 0.12$), 表明 Keeling 假定并不能很好地满足。实验期间, 不同天之间甚至一天内环境因子变化较大(图 3—图 6), 这也许是在整个七天的时间尺度上 Keeling 假定不能很好成立的原因。因此图 14 的线性回归线的截距很难解释为地表蒸散的同位素特征。

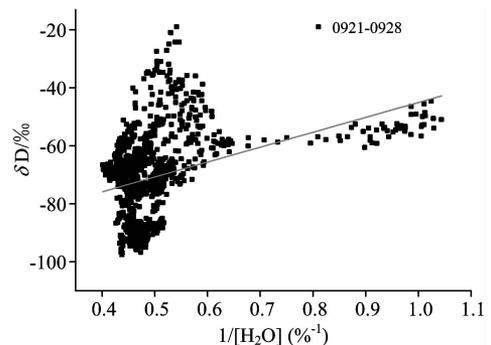


Fig. 14 Keeling plot for the whole dataset of the isotopic ratio δD and the total H_2O mixing ratio

根据环境条件变化, 进一步把测量期的每天分成白天 (9:00—17:00) 和晚上 (21:00—3:00) 两个时段做 Keeling 图分析。结果表明在这样的 6~8 h 的时间尺度上, 氘同位素比值和大气中水汽的总浓度之间的线性关系变得明显。图 15 是 Keeling 分析的一个较好的例子, 离散较小, δD 和水汽的总混合比之间存在较强的线性关系 ($R^2 = 0.82$), 线性回归线的截距约为 $-241.99\text{‰} \pm 10.12\text{‰}$, 这是水汽的地表蒸散的同位素特征 δ_{ET} 在 8 h 内的平均值。图 16 是所有时段的数据得到的地表蒸散的同位素比值, 误差条代表标准误差。这里去除了两个异常值, 即 9 月 22 日晚上和 9 月 25 日白天的结果, 它们的 Keeling 图截距的标准误差大于其截距本身。图 16 表明, 地表蒸散的同位素信号在不同时段、不同天变化较大, 证实了除大气背景外的额外源的同位素比值或各子源的相对贡献在测量期间是变化的, 也许还有人人为排放源的影

响;在测量期计算的 δ_{ET} 位于 $-337.86\text{‰} \pm 17.33\text{‰}$ 和 $-77.75\text{‰} \pm 3.55\text{‰}$ 之间,与 Griffith 等^[3]的测量环境大气的结果一致。

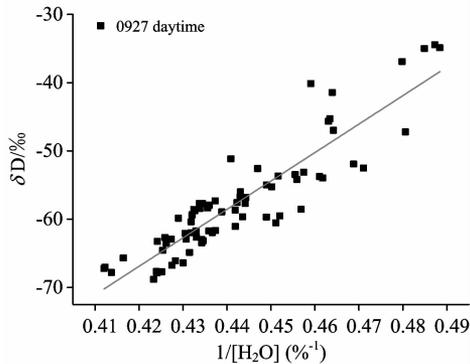


Fig. 15 Keeling plot of the daytime data of 27 September

3 结 论

连续分析大气中的稳定同位素是研究环境大气排放的源和汇的一个有用的工具。光学技术已经成功地用于连续测量大气中的稳定同位素。描述了一个基于 1 cm^{-1} 分辨率的开放光程 FTIR 系统测量环境大气中 CO_2 和 H_2O 的稳定同位素的方法。此法可以同时分析大气中的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$, 水汽的稳定同位素 H_2^{16}O 和 HD^{16}O , 以及同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD 。对同位素比值 $\delta^{13}\text{C}$ 和 δD , 系统的测量精度分别约为 1.08‰

References

- [1] Wada R, Pearce J K, Nakayama T, et al. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(5): 1168.
- [2] Twining J, Stone D, Tadros C, et al. *Global and Planetary Change*, 2006, 51(1-2): 59.
- [3] Griffith D W T, Jamie I, Esler M, et al. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2006, 42(1): 9.
- [4] Cappa C D, Hendricks M B, DePaolo D J, et al. *Journal of Geophysical Research*, 2003, 108 (D16): 4525.
- [5] LIU Wei, WEI Nan-nan, WANG Guang-hua, et al (刘卫, 位楠楠, 王广华, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2012, 33(4): 1041.
- [6] Jager F, Wagner G, Meijer H A J, et al. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2005, 41(4): 373.
- [7] Wen X F, Sun X M, Zhang S C, et al. *Journal of Hydrology*, 2008, 349(3-4): 489.
- [8] Schaeffer S M, Miller J B, Vaughn B H, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(17): 5263.
- [9] YUAN Guo-fu, ZHANG Na, SUN Xiao-min, et al (袁国富, 张娜, 孙晓敏, 等). *Chinese Journal of Plant Ecology(植物生态学报)*, 2010, 34(2): 170.
- [10] McManus J B, Nelson D D, Zahniser M S. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2010, 46(1): 49.
- [11] Tuzson B, Zeeman M J, Zahniser M S, et al. *Infrared Physics and Technology*, 2008, 51(3): 198.
- [12] Gupta P, Noone D, Galewsky J, et al. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2009, 23(16): 2534.
- [13] Kerstel E R T, Iannone R Q, Chenevier M, et al. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2006, 85(2-3): 397.
- [14] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, et al. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(1): 216.
- [15] Griffith D W T. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(1): 59.
- [16] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, et al. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(1): 206.
- [17] Schneider M, Toon G C, Blavier J F, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(6): 1599.
- [18] Keeling C D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958, 13(4): 322.
- [19] Keeling C D. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1961, 24(3-4): 277.
- [20] Pataki D E, Ehleringer J R, Flanagan L B, et al. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1): 1022.
- [21] Yakir D, Sternberg L D L. *Oecologia*, 2000, 123(3): 297.
- [22] Bowling D R, Sargent S D, Tanner B D, et al. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2003, 118(1-2): 1.

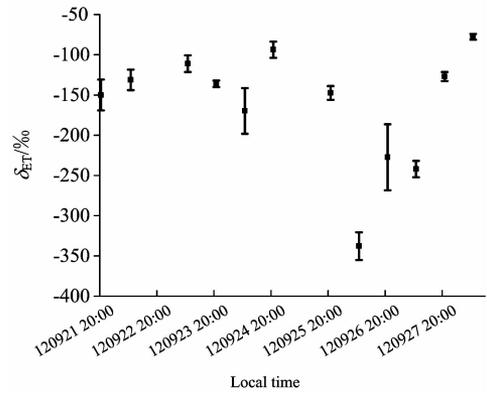


Fig. 16 The variation of isotopic signature of evapotranspiration during the measurement period

和 1.32‰ 。与传统的测量技术 IRMS 相比,测量精度稍低。但和传统测量技术相比,精度不是唯一考虑的因素。FTIR 系统可以同时测量多种气体成分,仪器操作简单,维护方便。外场实验的结果显示了开放光程 FTIR 系统对环境大气中的稳定同位素进行长期、连续、无人值守的测量的潜力。但在要求同位素测量精度较高的应用中,需要应用具备怀特池的 FTIR 系统,在测量中对气体样品的温度和压强进行严格的控制。并且,在实验中可以同时应用其他的测量技术,例如 IRMS 或 TDL,对 FTIR 系统的测量结果进行横向比较。

[23] Griffis T J, Zhang J, Baker J M, et al. *Boundary-Layer Meteorology*, 2007, 123(2): 295.

[24] Roden J S, Ehleringer J R. *Plant Physiology*, 1999, 120(4): 1165.

Measurements of Stable Isotopes in Atmospheric CO₂ and H₂O by Open-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry

WANG Wei^{1, 2}, LIU Wen-qing², ZHANG Tian-shu²

1. School of Physical Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

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

Abstract The development of spectroscopic techniques has offered continuous measurement of stable isotopes in the ambient air. The method of measuring environmental stable isotopes based on Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) is described. In order to verify the feasibility of the method for continuous measurement of the stable isotopes, an open-path FTIR system was used to measure stable isotopes of CO₂ and H₂O in ambient air directly in a seven-day field experiment, including ¹²CO₂, ³CO₂, H₂¹⁶O and HD¹⁶O. Also, the time course of carbon isotopic ratio $\delta^{13}\text{C}$ and deuterium isotope composition δD was calculated. The measurement precision is about 1.08‰ for $\delta^{13}\text{C}$ and 1.32‰ for δD . The measured stable isotopes of CO₂ and H₂O were analyzed on different time scales by Keeling plot methods, and the deuterium isotopic ratios of evapotranspiration were determined. The results of the field experiment demonstrate the potential of the open-path FTIR system for continuous measurement of stable isotopes in the air.

Keywords Spectroscopy; Stable isotopes; FTIR spectrometry; Carbon dioxide; Water vapor; Ambient air

(Received Dec. 13, 2012; accepted Mar. 4, 2013)

《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters 旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- ScholarOne Manuscripts, 该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- 全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 ScholarOne Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- ScholarOne Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用“全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts”,势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日