

文章编号 1004-924X(2014)09-2359-10

分析温室气体及 CO₂ 碳同位素比值的 傅里叶变换红外光谱仪

李相贤, 徐亮*, 高闽光, 童晶晶, 刘建国

(1. 国家环境保护环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

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

摘要: 改进了傅里叶变换红外分析仪 (FTIR) 的硬件设计以实现温室气体及 CO₂ 碳同位素比值的多组分、高精度、连续自动测量。首先, 对 FTIR 分析仪测量系统进行了设计和理论分析, 引入了温度和压力监控系统以及全密封气路干燥系统。然后, 讨论了光谱的定量分析过程。最后, 设计了标准气体对比测量实验。实验结果表明: 分析仪测量 CH₄, CO, CO₂ 和 δ¹³CO₂ 值的标准偏差分别为 0.01×10^{-6} , 0.011×10^{-6} , 0.239×10^{-6} 和 0.572‰, 与常规 FTIR 测量系统相比, 其检测的标准不确定度分别提高了 6.3, 8.45, 10.54 和 14.73 倍, 其系统误差分别提高了 2.88, 1.93, 4.67 和 4.66 倍; 对比分析仪与同位素质谱仪对 δ¹³CO₂ 值的测量结果, 标准偏差分别为 0.572‰ 和 0.171‰, 二者测量的标准不确定度相近。所设计的温室气体及 CO₂ 碳同位素比值 FTIR 分析仪能够满足多组分、高精度、连续自动测量的需要。

关键词: 傅里叶变换红外光谱仪; 温室气体; 碳同位素比值; 多组分测量

中图分类号: X851 文献标识码: A doi: 10.3788/OPE.20142209.2359

Fourier transform infrared greenhouse analyzer for gases and carbon isotope ratio

LI Xiang-xian, XU Liang*, GAO Min-guang, TONG Jing-jing, LIU Jian-guo

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of
Optical Monitoring Technology, Hefei 230031, China;

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

* Corresponding author, E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

Abstract: The hardware design of a Fourier Transform Infrared (FTIR) analyzer was improved to realize the simultaneous and continuous measurements of greenhouse gases and δ¹³CO₂ values in high Precision. Firstly, the FTIR measurement system was designed and analyzed theoretically, and the temperature and pressure monitoring systems and sealed drying gas circuit were introduced into the spectroscopy. Then the process of quantitative spectral analysis was presented. Finally, the

收稿日期: 2013-11-05; 修订日期: 2013-12-31.

基金项目: “十二五”农村领域国家科技计划资助项目 (No. 2012BAJ24B02-5); 国家重大科学仪器设备开发专项资助项目 (No. 2013YQ22064302); 国家自然科学基金资助项目 (No. 41305020); 中国科学院战略性先导科技专项资助项目 (No. XDB05040500, XDB05050300)

comparative measurements were designed by using standard gases. Experimental results on CH_4 , CO , CO_2 and $\delta^{13}\text{CO}_2$ indicate that the Standard Deviations(STD) measured by the designed analyzer are 0.01, 0.011, 0.239×10^{-6} and 0.572‰, the standard uncertainty of designed measurement system is improved about 6.3, 8.45, 10.54 and 14.73 times that of routine FTIR measurements, and the system errors are improved about 2.88, 1.93, 4.67 and 4.66 times, respectively. The comparison of the measurement results between the analyzer and the Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) for $\delta^{13}\text{CO}_2$ value shows that the STDs are 0.572‰ and 0.171‰ respectively, and the standard uncertainty of the both methods is similar. The FTIR analyzer for greenhouse gases and carbon isotope ratios satisfies the requirements of measurements for multi-species, online and high precision.

Key words: Fourier Transform Infrared(FTIR) analyzer; greenhouse gas; carbon isotope ratio; multi-species measurement

1 引言

随着极端恶劣天气的急剧增多,人类活动对地球气候的影响日益受到人们的关注,进一步理解全球碳循环及大气温室气体源与汇变得日益重要,对大气温室气体及碳同位素比值检测的要求也越来越高。温室气体的连续监测和研究可以追溯到 20 世纪 50 年代^[1-2]。近几十年来,非分散红外光谱法(Non-dispersive Infrared, NDIR)和气相色谱法(Gas Chromatography, GC)已经成为分析 CO_2 及其他长寿命温室气体的标准方法。大气 CO_2 碳同位素比值检测的传统方法为同位素质谱法(Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS),该方法利用采样罐采集环境大气,然后再用同位素比率质谱仪进行实验室分析^[3-8]。NDIR 和 GC 技术具有较高的检测准确度,但这两种方法都需要频繁校准以及严格的定量检测来保证数据质量,且都不能进行多组分同时测量。IRMS 技术虽然检测精度较高,但需要取样预处理,且仪器笨重、操作复杂,无法实现在线连续测量。

近几年,光腔衰荡光谱(CRDS)、离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)和傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)等检测技术得到了长足的发展。其中,FTIR 技术可以提供实时连续的测量数据,已在环境监测等多个领域得到了广泛的应用^[9-11]。虽然 FTIR 技术在环境监测领域的前景广阔;但是在常规 FTIR 技术测

量中,气体温度、压力及水汽干扰对测量精度和测量准确度的影响限制了它在背景大气等高精度测量中的应用,尤其在同位素比值测量中,传统 FTIR 系统的测量结果变化幅度较大。本文通过分析影响光谱定量分析准确度的实验因素,改进了温室气体及 CO_2 碳同位素比值 FTIR 分析仪的硬件设计,引入了温度和压力监控系统以及全密封干燥气路,结合光谱定量分析方法,利用改进的 FTIR 分析仪对标准气体进行了对比测量。测量结果显示,改进后的 FTIR 分析仪实现了温室气体及 CO_2 碳同位素比值的多组分、高精度、连续自动测量。

2 分析仪设计

温度、压力和水汽干扰是影响常规 FTIR 系统测量精度和测量准确度的主要因素。前期工作中的实验分析显示^[12-13],在 $24 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$,单位温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化影响约为 15.07‰;在 $97.5 \sim 102.5 \text{ kPa}$,单位压力变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化影响约为 0.41‰。因此,为了提高准确度,需要尽量减小温度、压力和水汽干扰对光谱定量分析的影响。

本文对常规 FTIR 系统进行了改进,改进设计包括光谱仪系统、全密封气路干燥系统、温度和压力控制监测系统等,最终得到了一套适于温室气体和 CO_2 碳同位素比值高精度检测的 FTIR 分析仪。图 1 为温室气体及 CO_2 碳同位素比值 FTIR 分析仪的实物图。

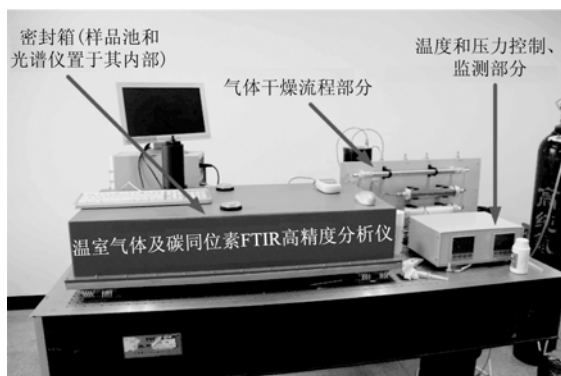


图 1 FTIR 分析仪实物图

Fig. 1 Photograph of FTIR analyzer

2.1 光谱仪系统硬件设计

图 2 为 FTIR 光谱仪系统的结构图。它主要由红外光源、干涉仪、多次反射吸收样品池和探测器组成。红外光源为 SiC 棒,工作电压为 12 V,工作温度为 1 200 °C。探测器为液氮制冷 InSb 探测器,响应波段为 1 800~4 000 cm⁻¹,探测灵敏度为 4. 315 × 10⁻⁵ W/cm²,接收面直径为 1.0 mm。干涉仪为实验室自制的平面镜转台式干涉仪,其分辨率为 1 cm⁻¹,通光直径为 25 mm,采用 ZnSe 分束器和 Happ-Genzel 截止函数。系统工作时,红外光源发出的光线经抛物面反射镜准直后进入干涉仪,被干涉仪调制后的干涉光经平面反射镜和抛物面反射镜反射耦合到多次反射吸收样品池内;光束在多次反射吸收样品池内多次反射,其出射的干涉光中包含有目标气体吸收信息;出射干涉光束最后经平面反射镜和抛物面反射镜后被红外探测器接收,再经傅里叶变换得到包含有目标气体吸收信息的光谱图。

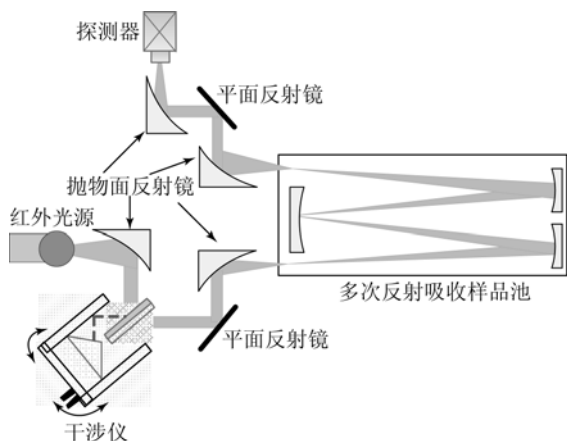


图 2 光谱仪系统结构图

Fig. 2 Schematic diagram of spectrometer

增加吸收光程可以提高吸收光谱的信噪比^[14-15],因此本研究中设计了吸收光程为 16 m,体积为 2.5 L 的多次反射吸收样品池。如图 3 所示,样品池的外壳为一圆柱形金属外壳,长 34 cm,直径为 10 cm,材料为铝合金 356^[16]。铝合金 356 具有良好的可铸造性,具有中等强度,良好的可机加性,非常适用于光学仪器设计。样品池主镜端有一个入光口和一个出光口,通光口直径为 25 mm。

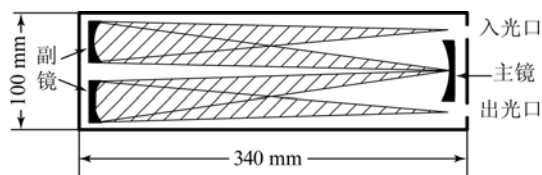


图 3 多次反射吸收样品池示意图

Fig. 3 Schematic of multiple-reflection absorption cell

样品池的光学系统由一个主镜和两个副镜组成,主镜和副镜均为球面反射镜。主镜和副镜之间的基本长度,即有效长度为 25 cm。光束经抛物面反射镜会聚在入光口位置,然后发散的光束经第一个副镜反射后会聚到主镜。光束经主镜反射后发散到第二个副镜,再经第二个副镜反射后导出出光口;或者再次反射到主副镜,继续上述反射过程,经多次反射后再导出出光口。图 3 给出了最少反射次数的光路示意图,此时光程增加为基本长度的 4 倍。光束在样品池内多次反射时,主镜上的光斑为两排,按照光斑到达主镜的先后顺序进行编号,如图 4 所示。经过多次反射后的光程长度等于最大编号乘以基本长度,图中样品池反射时光斑的最大编号为 64,因此光程为 16 m。在样品池光路的实际调试中,可以通过调整副镜的反射角度来改变反射次数。

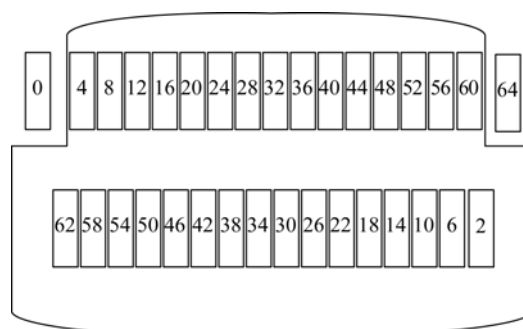
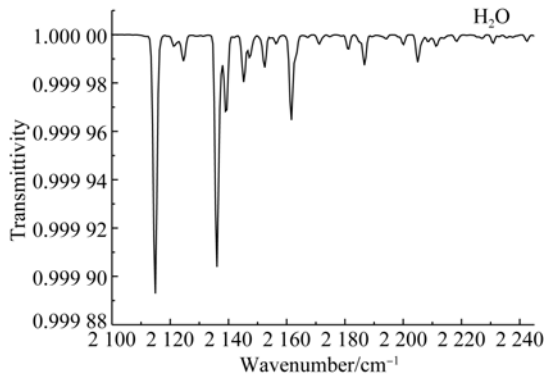


图 4 64 次反射时主镜光斑的位置分布图

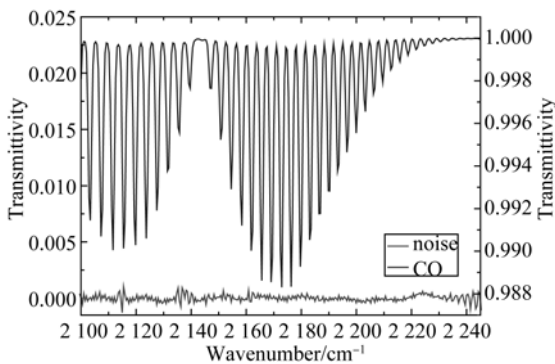
Fig. 4 Light array spots on primary mirror with reflection for 64 times

2.2 全密封气路控制及干燥装置设计

由于水汽吸收线分布于整个中红外波段,因此在使用 FTIR 技术分析目标气体时,目标气体的光谱会受到水汽谱的干扰。



(a) 16 m 光程, 10^{-4} 浓度 H_2O 透过率谱
(a) Transmittance spectra of 10^{-4} H_2O for 16 m optical paths



(b) 16 m 光程, 1×10^{-6} 浓度 CO 透过率谱和仪器噪声
(b) Transmittance spectra of 1×10^{-6} CO for 16 m optical paths, and noise of instrument

图 5 在 $2100 \sim 2245 \text{ cm}^{-1}$ 波段, H_2O 和 CO 的透过率光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of H_2O and CO in $2100 \sim 2245 \text{ cm}^{-1}$

图 5(a)给出了 $2100 \sim 2245 \text{ cm}^{-1}$ 波段, 16 m 光程, 10^{-4} 浓度水汽的透过率光谱, 图 5(b)为 16 m 光程, 10^{-6} 浓度 CO 的透过率光谱以及仪器噪声。由图可以看出, 在 CO 的吸收波段存在着水汽的吸收。首先将 16 m 光程, 10^{-6} 浓度 CO 的透过率光谱叠加到仪器噪声上, 然后再分别与 16 m 光程, 水汽浓度为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$, 间隔为 10^{-5} 的水汽透过率光谱进行叠加, 即得到 16 m 光程, 10^{-6} 浓度 CO 和不同浓度水汽叠加的混合谱。如图 6 所示, 分析 $2130 \sim 2140 \text{ cm}^{-1}$ 波段的两条吸

收峰可知, 当水汽浓度增加时, 它在混合光谱中的吸收贡献也在增加。结合非线性最小二乘法, 对得到的 10 条混合谱进行反演计算, 得到每条谱线的 CO 浓度反演值, 如图 7 所示。图 7 清晰地显示了不同水汽浓度吸收对 CO 浓度反演的影响规律。同理可知, 水汽吸收对其他组分也存在重要影响。

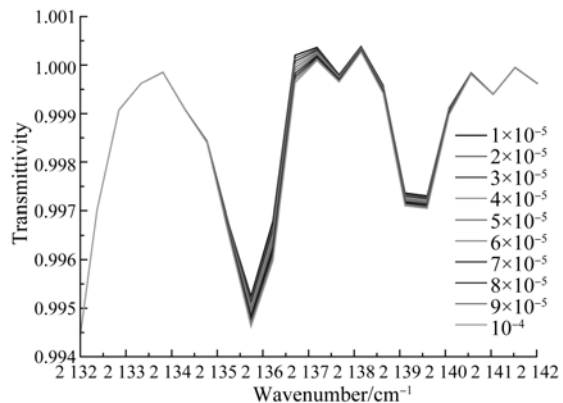


图 6 16 m 光程, 1×10^{-6} 浓度 CO 和不同浓度 H_2O 的混合谱

Fig. 6 Mixed spectra of 1×10^{-6} CO and different concentration H_2O for 16 m optical paths

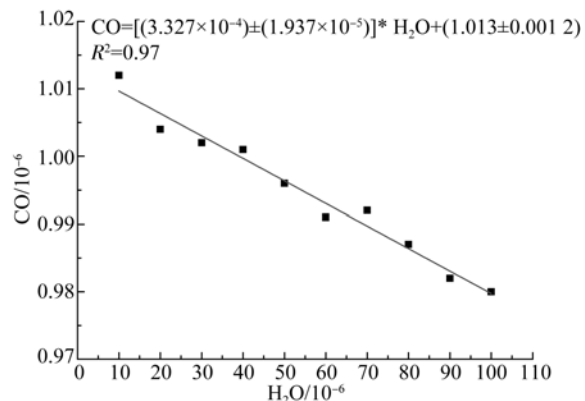


图 7 CO 浓度与 H_2O 浓度的关系

Fig. 7 Effect of H_2O concentrations on CO concentration

为了减少水汽吸收对分析组分反演浓度的影响, 本文设计了全密封气路控制及干燥装置, 该装置的气路流程图如图 8 所示。标准气体和待测气体的充气及抽气由电磁阀控制。真空泵可以将多次吸收样品池内的气体抽到 10 hPa 以下。待测样气和标准气体通过 4 个等效的气体入口 $V_1 \sim V_4$ 进入多次反射吸收样品池内。气流依次经过 Nafion 管和 HE-3 型化学干燥剂, 经 Nafion 管干

干燥后的气体露点温度可以达到 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 再经过 HE-3 干燥剂干燥可以将气体含水量降到 10^{-5} 以下。干燥后的气体通过一个 $7\text{ }\mu\text{m}$ 的不锈钢颗粒过滤器后进入样品池。置于样品池进气口处的质量流量计可以同时控制气体流量和样品池内压力。它将流量控制在 0.5 L/min , 并通过压力传感反馈电路控制样品池内压力。动态测量时, 由样品池出来的干燥气体重新用于 Nafion 管的反吹干燥气, 当待测样气或标气在抽空或充满样品池的无流量静态分析状态时, 干燥气体通过 V_8 和质量流量计保持继续吹扫 Nafion 管状态, 以避免停止吹扫造成的水汽变化所带来的测量误差。样品池通过 V_6 直接抽成真空。

为了尽可能排除水汽吸收的影响, 本研究除了对待测样气和标气进行干燥处理外, 还设计了样品池外转折光路高纯氮气吹扫系统。样品池和光谱仪等所有的光路系统都密封在一个密封箱内, 测量过程中, 密封箱内始终进行 0.2 L/min 速率的高纯氮气吹扫, 以排除外光路多余水汽和 CO₂ 气体的干扰。

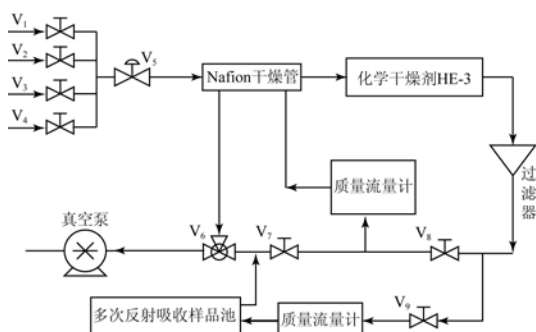


图8 气体流程示意图

Fig. 8 Schematic view of sampling gas manifold

2.3 温度、压力控制与采集系统设计

为了研究待测样气或标气的温度及压力特性对分析仪测量准确度的影响, 本文设计了一系列实验来研究气体的温度和压力特性与各待测组分测量值之间的变化规律。在研究待测气体的某一特性与组分浓度测量结果之间的变化规律时, 尽量保持气体的其他特性因子及组分恒定不变。在前期的工作中^[12-13], 课题组以 CO₂ 气体浓度和 CO₂ 碳同位素比值的反演为例, 详细分析了气体的温度和压力特性对检测结果的影响规律, 同理可以分析气体的温度和压力特性对其他温室气体

检测结果的影响规律。由前期工作^[12-13]的分析数据可知: 温度和压力对反演结果有重要的影响, 其中单位温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的变化影响为 15.07‰ 。

为了尽量降低气体的温度和压力对反演结果的影响, 以进一步提高检测准确度, 本文设计了温度、压力监测控制系统, 采用了温压控制和计算修正相结合的分析方法。样品池内内置有 K 型和 J 型热电偶来监测记录样品池内温度, 样品池外包有加热带, 加热功率为 50 W , 加热带设定的加热温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当样品池内热电偶的监测温度高于设定温度时, 温度控制系统控制加热带停止加热; 当监测温度低于设定温度时, 温度控制系统控制加热带开始加热, 如此使样品池内的气体温度始终恒定在设定温度附近。该温度控制系统室温下的控制精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。样品池内配有 $0\sim 1\text{ }333\text{ hPa}$ 的 US300 型压力传感器来探测样品池内的气体压力。根据压力传感器实时监测的气体压力, 气路上的质量流量计可以将样品池内的气体压力恒定在 $1\text{ }013\text{ hPa}$ 。实时监测的温度和压力数据保存在计算机中, 用于温度和压力数据的分析和修正。

3 光谱分析

光谱分析的本质是确定目标气体总的吸光量 ($C \times L$), 由此得到目标气体在空气中所占的摩尔分数 χ 。由 $n/v = p/RT$ 得到:

$$\chi = \frac{C}{p/RT}, \quad (1)$$

其中: p 和 T 分别为测得气体样品池内的压力和温度, C 为计算求得的目标气体的摩尔浓度, R 为普适气体常量。 χ 是目标气体在整个空气中(包括水汽)所占的摩尔分数, 将 χ 转换成在干燥空气中的摩尔分数, 有:

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

对于干燥气体而言, 这里 $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 很小, 一般小于 10^{-5} , 可以忽略。

光谱分析中, 在光谱分析区域内采用非线性最小二乘法对测量光谱和模拟光谱进行多次迭代拟合^[17-19]。对于要测量的几种目标气体,

HITRAN 数据库中列出了其线强、线宽、吸收位置以及相应温度和压力的吸收线。利用 HITRAN 线型因子,由计算程序模拟计算出样品池内相应压力和温度条件下的目标气体吸收系数。由目标气体的吸收系数和最初的气体浓度预估可以计算得到透过率光谱,然后再与仪器线型函数做卷积运算。仪器的线型函数主要包括分辨率、截止函数和最大视场角。除此之外,还包括光学系统的不完善影响,比如引起线型漂移的波数整体偏移、展宽不对称的大光程差处调制效率损失、线型不对称的相位偏差。将模拟光谱与实测光谱运用麦夸特算法进行多次迭代来更新吸收量估计和线型因子,直到拟合效果最好。在分析过程中, $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 视为两种独立的同位素分子。

光谱分析区间的选择是应用傅里叶变换红外光谱定量分析多组分气体中的关键步骤。多组分定量分析所对应的吸收谱段选择一般基于两个原则:一是所选择的特征吸收谱段尽可能不重叠,使其其他的痕量气体的干扰最小;二是所选择的特征吸收强度适中,既能够准确地反演出低浓度,又不会在反演较高浓度时达到饱和。因为如果吸收峰太弱,光谱容易受到噪声干扰;而吸收峰太强,在高浓度时容易饱和,不再含有定量信息,不能用于分析^[20]。基于以上原则,本文所选择的分析谱段如下: CO_2 的分析波段为 $2\ 102\sim 2\ 320\ \text{cm}^{-1}$; CO 的分析波段为 $2\ 097\sim 2\ 242\ \text{cm}^{-1}$; CH_4 的分析波段为 $3\ 001\sim 3\ 150\ \text{cm}^{-1}$; $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素分子的分析波段为 $2\ 230\sim 2\ 320\ \text{cm}^{-1}$ 。

4 结果与讨论

4.1 分析仪分辨率讨论

如图 9 所示,在分析区间内,所关注的测量组分可以清晰地分辨开来。在强吸收区间内,所关注组分的近似转动跃迁分布宽度如下: CO_2 约为 $1.6\ \text{cm}^{-1}$, CH_4 约为 $9.0\ \text{cm}^{-1}$, CO 约为 $3.8\ \text{cm}^{-1}$ 。 $^{13}\text{CO}_2$ 的 ν_3 伸缩振动偏移 $^{12}\text{CO}_2$ 母振动带 66 个波数。因此,要满足所关注组分以及 CO_2 同位素分子的分析需求,分辨率至少为 $1\ \text{cm}^{-1}$ 。本文分析仪的设计分辨率为 $1\ \text{cm}^{-1}$ 。

仪器分辨率的测定通常采用吸收峰半高宽测

定法,本文采用水蒸气测定仪器的分辨率。首先,抽取样品池至真空,样品池外光路用高纯氮气吹扫,采集空光路下的背景谱。然后打开样品池,注入少量水汽,采集水蒸气的样品光谱,即可得到水蒸气的吸收光谱。

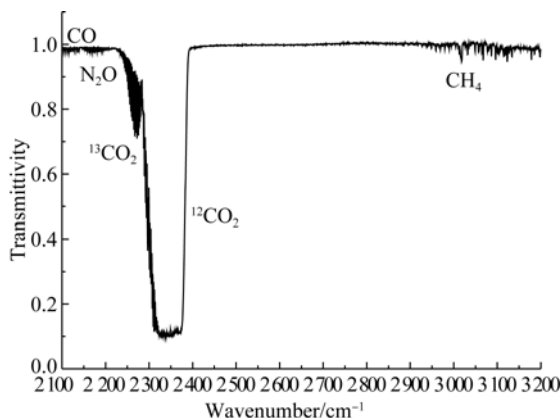


图 9 主要温室气体及 CO_2 同位素分子的吸收位置图
Fig. 9 Typical absorptions for greenhouse gases and carbon dioxide isotopes

图 10 为在 $1\ 800\sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 挑选水汽的一个吸收峰,如 $1\ 942.29\ \text{cm}^{-1}$,测量这个吸收峰的半高宽即得到分辨率。实测仪器的分辨率为 $0.98\ \text{cm}^{-1}$,接近仪器的设计分辨率 $1.0\ \text{cm}^{-1}$,能够满足所关注组分以及 CO_2 同位素分子的分析需求。

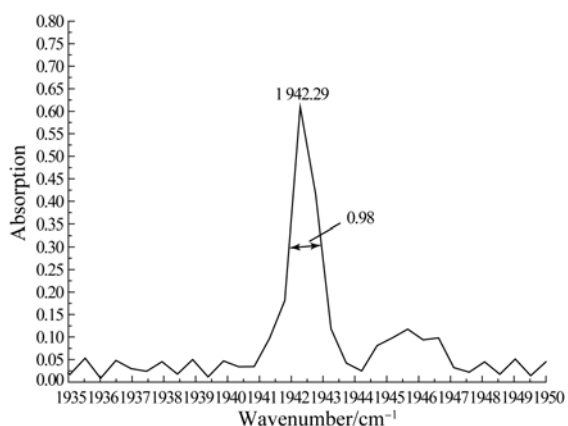


图 10 $1\ 942.29\ \text{cm}^{-1}$ 吸收峰的半高宽
Fig. 10 Full Wide at Half Max (FWHM) of absorption peak in $1\ 942.29\ \text{cm}^{-1}$

4.2 标准气体对比测量实验

实验中,使用本文所设计的 FTIR 分析仪(以

下简称分析仪)和常规 FTIR 分析系统对标准气体进行了对比测量实验。常规 FTIR 分析系统采用实验室研制的同类型平面镜转台式干涉仪,样品池光程同样为 16 m,探测器为同类型 InSb 液氮制冷探测器,其他电路部分也为同批次设计制作,只是不包含温度、压力控制监测系统和气路控制流程系统。标准气体为 CO、CO₂ 和 CH₄ 3 种组分的混合气体,浓度分别为 1.5×10^{-6} , 388×10^{-6} 和 2.0×10^{-6} ,接近环境大气浓度,填充气体为纯 N₂。标准气体的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值由南京土壤所的 Thermo Finnigan MAT-253 同位素质谱仪^[21]测定。为了保证质谱仪的测量准确性,共抽气测量 10 次,10 次结果比较接近,10 次测量结果的平均值即认为是标准气体的约定真实 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值,该值为 -17.41‰ 。

表 1 标准气体中 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的质谱仪测定结果

Tab. 1 $\delta^{13}\text{CO}_2$ values in standard gas measured by IRMS (‰)

最大值	最小值	平均值	STD
-17.194	-17.611	-17.413	0.171

使用分析仪进行标准气体测量实验时,先将样品吸收池内压强抽至 10 hPa 以下,然后通过 V₁ 口将标准气体充入样品池内至压强为 1 013 hPa,停止充气;将样品吸收池内压强再次抽至 10 hPa 以下后,重新用标准气体将样品池内压强充至 1 013 hPa。以 128scans 扫描方式连续测量光谱,测量过程中,样品池内的气体温度恒定在 30 ℃,样品池外的转折光路部分保持高纯氮气以 0.2 L/min 速率吹扫,以驱除外光路上的水汽干扰。

在使用常规 FTIR 分析系统进行标准气体测量实验时,采用上述相同的样品池充气方法。光谱采集同样采用 128scans 扫描方式。

图 11 为分析仪与常规 FTIR 系统分别对同一瓶标准混合气体连续进行 77 次测量的结果对比。由图可以看出,分析仪检测的标准不确定度较高。表 2 为各组测量数据的详细分析结果。由表 2 可知,分析仪测量 CH₄、CO、CO₂ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的标准偏差分别为 0.01×10^{-6} , 0.011×10^{-6} ,

0.239×10^{-6} 和 0.572‰ ,其标准不确定度相对常规 FTIR 测量系统分别提高了 6.3,8.45,10.54 和 14.73 倍,其系统误差相对常规 FTIR 测量系统分别提高了 2.88,1.93,4.67 和 4.66 倍。

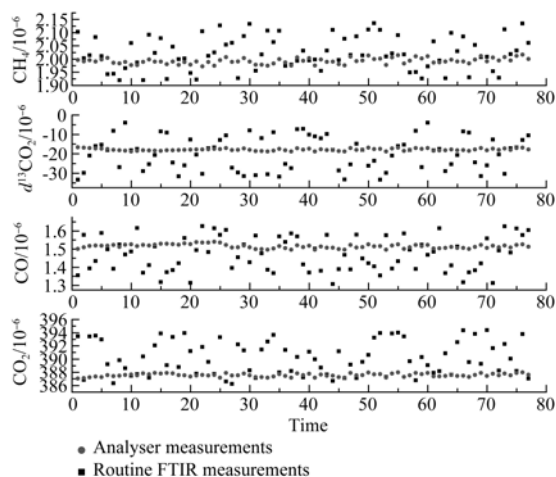


图 11 常规 FTIR 与本文分析仪测量结果对比

Fig. 11 Comparisons of measurement results between routine FTIR and proposed analyser

对比表 1 和表 2 中的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值测量结果可以看出:同位素质谱仪、分析仪和常规 FTIR 系统所测量的标准偏差值分别为 0.171‰,0.572‰和 8.428‰。分析仪的测量标准不确定度与同位素质谱仪接近,但显著优于常规 FTIR 系统。

上述实验结果表明:与常规 FTIR 系统相比,分析仪在标准气体测量中得到的 CO₂ 气体浓度、 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的检测标准不确定度和系统误差提高得最显著。分析其原因:首先,由文献[12]和[13]可知,单位温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响高达 15.07‰,但分析仪在恒定温度下进行测量,而常规 FTIR 系统无法排除外界温度变化的影响,因而 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值有较大差异;其次,分析仪样品池外的转折光路部分保持高纯氮气吹扫,排除了大气环境中 CO₂ 浓度变化的影响,而常规 FTIR 系统样品池外的转折光路部分暴露在空气中,环境大气中 CO₂ 浓度变化相对较大,降低了 CO₂ 气体浓度的测量精度和测量准确度;最后,分析仪的恒压及气体干燥流程设计也有助于提高检测的标准不确定度、降低系统误差。

表 2 常规 FTIR 和分析仪测量结果的数据分析

Tab. 2 Comparative analysis of routine FTIR and proposed analyzer

测量组份	仪器设备	最大值	最小值	平均值	系统误差	STD	系统误差 提高倍数	标准不确定 度提高倍数
CH ₄ (10 ⁻⁶)	常规 FTIR	2.134	1.922	2.023	0.023	0.063	2.88	6.3
	分析仪	2.013	1.974	1.992	0.008	0.010		
δ ¹³ CO ₂ (‰)	常规 FTIR	-4.019	-33.447	-19.739	2.326	8.428	0.466	1.473
	分析仪	-16.652	-18.893	-17.912	0.499	0.572		
CO(10 ⁻⁶)	常规 FTIR	1.626	1.306	1.471	0.029	0.093	1.93	8.45
	分析仪	1.539	1.495	1.515	0.015	0.011		
CO ₂ (10 ⁻⁶)	常规 FTIR	394.385	386.228	390.177	2.177	2.520	4.67	10.54
	分析仪	387.977	387.030	387.545	0.455	0.239		

5 结 论

本文在详细分析影响光谱检测精度和准确度因素的基础上,设计了一套适于高精度、高准确度检测的温室气体及 CO₂ 碳同位素比值 FTIR 分析仪。在分析仪中引入了温度和压力监控系统,以及全密封干燥气路。阐述了分析仪各模块单元的结构及设计理念,研究了光谱定量分析方法,并对该分析仪测量的光谱进行了分析,实测的光谱分辨率为 0.98 cm⁻¹,符合设计要求,能够满足温室气体及 CO₂ 碳同位素比值分析的需要。最后,

利用该分析仪与常规 FTIR 系统对同一标准混合气体进行了对比测量实验。实验结果表明:相对常规 FTIR 系统,本文设计的分析仪对 CH₄, CO, CO₂ 和 δ¹³CO₂ 值测量的系统误差分别提高了 2.88, 1.93, 4.67 和 4.66 倍,标准不确定度分别提高了 6.3, 8.45, 10.54 和 14.73 倍;分析仪对 δ¹³CO₂ 值的测量标准偏差为 0.572‰,与同位素质谱仪非常接近。本文所设计的温室气体及 CO₂ 碳同位素比值 FTIR 分析仪能够满足温室气体高精度测量的需求,并弥补常规 FTIR 系统无法准确测量 δ¹³CO₂ 值的不足。

参考文献:

- [1] PEARMAN G I, HYSON P. Global transport and inter-reservoir exchange of carbon dioxide with particular reference to stable isotopic distributions [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1986, 4: 81-124.
- [2] TANS P P, BAKWIN P S, GUENTHER D W. A feasible global carbon cycle observing system; a plan to decipher today's carbon cycle based on observations[J]. *Global Change Biology*, 1996, 2 (3):309-318.
- [3] 周凌晞, 汤洁, 张晓春, 等. 气相色谱法观测本底大气中的甲烷和二氧化碳[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(4):356-361.
ZHOU L X, TANG J, ZHANG X CH, *et al.*. In-situ gas chromatographic measurement of atmospheric methane and carbon dioxide[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1998, 18 (4): 356-361. (in Chinese)
- [4] 周凌晞, 汤洁, 温玉璞, 等. 地面风对瓦里关山大气 CO₂ 本底浓度的影响分析[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(2):135-139.
ZHOU L X, TANG J, WEN Y P, *et al.*. Impact of local surface wind on the atmospheric carbon dioxide background concentration at Mt. Waliguan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2002, 22(2): 135-139. (in Chinese)
- [5] 温玉璞, 徐晓斌, 邵志清, 等. 用非色散红外气体分析仪进行大气 CO₂ 本底浓度的测量[J]. *应用气象学报*, 1993, 4(4):476-480.
WEN Y P, XU X B, SHAO ZH Q, *et al.*. Measurement of the atmospheric CO₂ concentration

- with the nondispersive infrared gases analyzer[J]. *Quarterly Journal of Applied Meteorology*, 1993, 4(4):476-480. (in Chinese)
- [6] 周凌晞,李金龙,温玉璞,等. 瓦里关山大气CO₂及其 $\delta^{13}\text{C}$ 本底变化[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(3): 295-300.
ZHOU L X, LI J L, WEN Y P, *et al.*. Background variations of atmospheric carbon dioxide and its stable carbon isotopes at Mt. Waliguan[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003, 23(3): 295-300. (in Chinese)
- [7] 赵玉成,温玉璞,德力格尔,等. 青海瓦里关大气CO₂本底浓度的变化特征[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(1):1-5
ZHAO Y CH, WEN Y P, DELIGER, *et al.*. Change characteristics of atmospheric CO₂ background concentration in Waliguan Qinghai[J]. *China Environment Science*, 2006, 26(1): 1-5. (in Chinese)
- [8] 汪巍,周凌晞,方双喜,等. 北京上甸子站气相色谱法大气CH₄和CO在线观测方法研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(1):8-12
WANG W, ZHOU L X, FANG SH X, *et al.*. Study on the in-situ measurement of atmospheric CH₄ and CO by GC-FID method at the Shangdianzi GAW regional station[J]. *Environment Science*, 2012, 33(1):8-12. (in Chinese)
- [9] 刘志明,刘文清,高阔光,等. 基于红外掩日通量法(SOF)污染源排放气体浓度时空分布反演算法研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(8):5397-5405
LIU ZH M, LIU W Q, GAO M G, *et al.*. Study of the retrieval algorithm of emission gas spatio-temporal distribution of pollution source using the infrared solar occultation flux (SOF) method[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(8):5397-5405. (in Chinese)
- [10] LIU Z M, LIU W Q, GAO M G, *et al.*. Retrieval algorithm of quantitative analysis of passive Fourier transform infrared (FTRD) remote sensing measurements of chemical gas cloud from measuring the transmissivity by passive remote Fourier transform infrared [J]. *Chinese Physics B*, 2008, 17(11):4184-4192.
- [11] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术与应用(上卷)[M]. 北京:科学技术文献出版社,1994.
WU J G. *Techniques and Applications of Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Vol. 1) [M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994. (in Chinese)
- [12] 李相贤,高阔光,徐亮,等. 基于傅里叶变换红外光谱法CO₂气体碳同位素比检测研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(3):030202-1-9.
LI X X, GAO M G, XU L, *et al.*. Carbon isotope ratio analysis in CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(3):030202-1-9. (in Chinese)
- [13] 李相贤,徐亮,高阔光,等. CO₂及其碳同位素比值高精度检测研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(18): 180203-1-8.
LI X X, XU L, GAO M G, *et al.*. High-precision CO₂ and $\delta^{13}\text{C}$ CO₂ analysis [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(18):180203-1-8. (in Chinese)
- [14] WHITE J U. Long optical paths of large aperture [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1942, 32:285-288.
- [15] WHITE J U. Very long optical paths in air[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1976, 66:411-416.
- [16] PAUL R, YODER JR. 光机系统设计(原书第3版)[M]. 周海宪,程云芳,译. 北京:机械工业出版社,2008.
PAUL R, YODER JR. *Opto-mechanical Systems Design (Third Edition)* [M]. ZHOU H X, CHENG Y F, Translated. Beijing:China Machine Press, 2008. (in Chinese)
- [17] 徐亮,刘建国,高阔光,等. FTIR监测北京地区CO₂和CH₄及其变化分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(5):889-891.
XU L, LIU J G, GAO M G, *et al.*. Monitoring and analysis of CO₂ and CH₄ using long path FTIR spectroscopy over Beijing [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(5): 889-891. (in Chinese)
- [18] 童晶晶,高阔光,刘志明,等. 红外光谱法测量城市空气中CH₄浓度[J]. *激光与红外*, 2010, 40(2): 166-168.
TONG J J, GAO M G, LIU ZH M, *et al.*. Monitoring the concentration of atmospheric CH₄ in urban area using infrared spectrum[J]. *Laser and Infrared*, 2010, 40(2):166-168. (in Chinese)
- [19] 徐亮,高阔光,刘建国,等. 北京奥运期间石化工业多组分污染气体的开放光程FTIR监测[J]. *大气与环境光学学报*, 2009, 4(5):376-381.
XU L, GAO M G, LIU J G, *et al.*. Multi-gas monitoring by open path FTIR in Yanshan petrochemical area during Beijing olympic games [J].

Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2009, 4(5):376-381. (in Chinese)

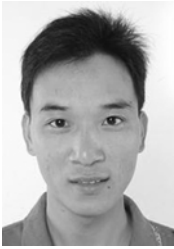
- [20] 连晨舟, 吕子安, 徐旭昌. 典型毒害气体的 FTIR 吸收光谱分析[J]. 中国环境监测, 2004, 20(2): 17-20.

LIAN CH ZH, LÜ Z A, XU X CH. FTIR spectroscopic analysis of the exit in industry[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2004, 20(2): 17-20. (in Chinese)

- [21] 曹亚澄, 孙国庆, 韩勇, 等. 大其浓度下 N_2O 、 CH_4 和 CO_2 中氮、碳和氧稳定同位素比值的质谱测定[J]. 土壤学报, 2008, 45(2):249-258.

CAO Y CH, SUN G Q, HAN Y, *et al.*. Determination of nitrogen, carbon and oxygen stable isotope ratios in N_2O , CH_4 and CO_2 at natural abundance levels by mass spectrometer[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45(2): 249-258. (in Chinese).

作者简介:



李相贤(1983—),男,山东金乡人,博士研究生,2007年于曲阜师范大学获得学士学位,主要从事用于大气环境监测的傅里叶变换红外光谱仪器相关技术的研究。E-mail:lixx@aiofm.ac.cn

导师简介:



高闯光(1962—),男,安徽合肥人,博士,研究员,博士生导师,2005年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,长期从事环境光学与环境遥感监测技术领域的研究。E-mail:mggao@aiofm.ac.cn

通讯作者:



徐亮(1981—),男,安徽芜湖人,博士,副研究员,2007年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光谱分析及光谱仪器等相关技术领域的研究。E-mail:xuliang@aiofm.ac.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)