

引用格式: ZHANG Zhirong, XIA Hua, SUN Pengshuai, et al. Stable Gaseous Isotope Measurement Method Based on Highly Sensitive Laser Absorption Spectroscopy and Its Applications (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352108  
张志荣,夏滑,孙鹏帅,等. 基于高灵敏激光吸收光谱技术的稳定气态同位素测量及其应用(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(3): 0352108

# 基于高灵敏激光吸收光谱技术的稳定气态同位素测量及其应用(特邀)

张志荣<sup>1,2,3,4</sup>, 夏滑<sup>1</sup>, 孙鹏帅<sup>1</sup>, 余润磬<sup>1,3</sup>, 杨曦<sup>1,3</sup>, 林雨晴<sup>1</sup>, 吴边<sup>1</sup>, 庞涛<sup>1</sup>,  
郭强<sup>1</sup>, 李哲<sup>5</sup>, 刘旭<sup>6</sup>, 蔡永军<sup>7</sup>, SIGRIST Markus W<sup>8</sup>,  
CALSHAW Brain<sup>9</sup>, 徐启铭<sup>10</sup>

- (1 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光机所 光子器件与材料安徽省重点实验室, 合肥 230031)  
(2 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光机所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)  
(3 中国科学技术大学 环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)  
(4 国防科技大学 先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230026)  
(5 合肥师范学院 物理与材料工程学院, 合肥 230601)  
(6 蚌埠学院 电子与电气工程学院, 蚌埠 233030)  
(7 国家管网集团科学技术研究总院分公司, 廊坊 065000)  
(8 苏黎世联邦理工大学, 量子电子学研究所, 瑞士 苏黎世 CH-8093)  
(9 思克莱德大学, 电气与电子工程系, 英国 格拉斯哥 G11XW)  
(10 台湾云林科技大学 环境与安全卫生工程系, 云林 64002)

**摘要:** 稳定同位素测量技术已经在地球化学、地球物理、农业、生物、临床医学和生态科学等领域得到了众多应用。相对于传统的稳定同位素分析方法, 基于激光吸收光谱技术的同位素分析技术, 作为一种较新的同位素丰度测量方法, 具有选择性好、精度高、体积小、无需样品预处理、可以实时原位同时测量气体浓度及同位素丰度等众多优点, 得到了极大的关注和使用。本文主要以目前同位素测量的可调谐半导体激光吸收光谱技术、积分腔吸收光谱技术、腔衰荡吸收光谱技术三种激光吸收光谱方法为例, 阐述了其基本原理、谱线选择、温压影响因素及其控制、系统组成结构以及部分应用测试结果。通过对测量系统的压力与温度的稳定控制的前提下, 选取了合适的同位素测量谱线对, 实现了大气 CO<sub>2</sub> 气体的<sup>13</sup>C 测量精度为 0.3‰, 煤层气 CH<sub>4</sub> 气体的<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 测量精度为 1.25‰, 冰川水 H<sub>2</sub>O 中<sup>18</sup>O、<sup>17</sup>O 和<sup>2</sup>H 的测量精度分别为 0.3‰、0.2‰ 和 0.5‰, 以及呼吸气体中的<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 判识“金标准”。通过分析验证了激光吸收光谱技术在同位素测量方面的可行性和可靠性, 也充分说明了基于激光吸收光谱技术的测量方法具有非常好的技术优势, 将是光谱研究领域关注的重点内容, 并在后续的科学研究中占据举足轻重的作用。

**关键词:** 气态同位素; 可调谐半导体激光吸收光谱技术; 积分腔吸收光谱技术; 腔衰荡吸收光谱技术

中图分类号: O433.1

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235203.0352108

## 0 引言

自从 1910 年英国化学家索迪<sup>[1]</sup>提出同位素假说以来, 对同位素的研究就一直处于热门状态。由于在化学、物理等传输过程中稳定同位素会发生分馏现象, 但是其携带的过程信息将会得到较好的反应<sup>[2]</sup>, 也就是

**基金项目:** 国家重点研发计划(Nos. 2022YFB3207601, 2021YFB3201904), 国家自然科学基金(Nos. 11874364, 41877311, 42005107), 安徽省重点研究与开发计划(No. 202104i07020009), 中国科学院合肥研究院“火花”基金(No. YZJJ2022QN02)

**第一作者:** 张志荣, zhangzr@aiofm.ac.cn

**通讯作者:** 夏滑, huaxia@aiofm.ac.cn

**收稿日期:** 2022-10-18; **录用日期:** 2022-12-28

<http://www.photon.ac.cn>

常说的“指纹”特性。正因如此,在地球化学变化、动植物新陈代谢、气象学等方面都起到了举足轻重、无可替代的重要作用。因此,稳定同位素测量及其应用研究越来越受到重视,成为新成果的增长点。尤其是近年来,随着分析技术的发展,同位素分析已经在环境科学、生态学、地质学、医疗健康、食品溯源、核安全等众多领域得到关注并日益受到重视,比如:

1)大气环境监测。温室气体监测是大气环境科学的重要课题,尤其是“2030碳达峰”“2060碳中和”战略目标的提出得到了更大的关注。常见的监测可分为本底浓度监测和排放浓度监测。虽然,国内外已经开展了众多温室气体的监测工作,但是如何了解人类活动、能源结构对污染物排放的贡献,即,如何对温室气体的排放进行准确溯源仍然是一个亟待解决的难题。利用同位素“指纹”信息开展气体污染物排放的溯源研究使之成为可能<sup>[3]</sup>。对温室气体同位素的实时、在线、原位测量,不仅能够探测背景大气及源和汇的同位素比值变化,还可以实现前所未有的测量活动能力,使人们能够及时发现同位素组成的变化,更睿智地收集和分析测量数据,跟踪其随时间的变化规律和突变因子,以确定季节变化和长期趋势<sup>[4]</sup>。

2)呼吸气体检测领域。“呼口气,知健康”一直以来都是人们的美好愿景,也成为人类为之不断努力的方向。呼吸与人体新陈代谢过程密切相关,随着呼吸生物标记物技术的快速发展,通过分析呼吸气体的浓度能够实现对人体的疾病诊断和健康评估,呼气分析技术已经成为当前生物医学研究的热点<sup>[5-6]</sup>。例如:幽门螺旋杆菌是一种新的传染病病原体,可以引起胃炎、胃溃疡、胃癌和恶性淋巴瘤,近年来得到了极大的关注。它能够产生尿素酶来分解胃肠道中的尿素,从而释放出二氧化碳(CO<sub>2</sub>)同位素气体。其中,碳13(<sup>13</sup>C)尿素呼气试验被视为检测幽门螺旋杆菌的“金标准”已被国际广泛认同。

3)生态系统。在生态系统中,比如地球上的水分通过蒸发、凝聚、降落、渗透和径流等多种方式形成水的生态循环。在蒸发、凝结、植物光合、呼吸以及水与岩石圈、大气圈及生物圈的不同物质之间的循环过程中,会引起同位素分馏效应,造成水同位素在不同圈层、不同海拔、不同纬度、不同植被等的分布存在差异<sup>[7]</sup>。利用上述不同水体同位素含量之间的差异,便可研究它们之间的传输、反馈、相互转化方式及转化量。因此,水汽的氢氧稳定同位素作为水的“DNA”,对其测量与分析便成为一种强有力的工具,成为土壤、植被、大气和海洋间不同形式水分子运动的最佳示踪剂<sup>[8]</sup>,在多门生态学科中得到应用<sup>[9-10]</sup>。

自上世纪80年代,随着质谱技术(Isotope Ratio Mass Spectrometers, IRMS)的快速发展,稳定同位素的应用领域也得到了广泛推广,尤其是在全球气候变化的研究中,它与遥感技术、数据学模型被公认为是三大现代技术<sup>[11]</sup>。虽然IRMS仪器可以实现意想不到的测量精度,但是因为仪器结构操作复杂、价格昂贵,并且需要对采集到的样品进行复杂预处理,因此导致分析过程耗时长,极大的限制了样品的分析能力,不适合连续、快速、在线的大气环境测量和野外分析<sup>[12]</sup>。同时,传统的IRMS方法无法对质量相同的同位素信息进行测量,如:<sup>17</sup>O<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O与<sup>16</sup>O<sup>13</sup>C<sup>16</sup>O,<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>和<sup>13</sup>CH<sub>3</sub>D。因此,上述因素极大的制约了其作为便携式测量仪器的应用潜力。

基于光谱分析的同位素测试方法诞生较早,但其精度大部分都远差于质谱法,较难应用于高精度需求的同位素分析领域,但凭借其简单的分析流程,无复杂的前处理过程等特点,使其在某些需要实时快速且不需要高精度同位素分析的场合有着自身独特的优势,因此在同位素分析领域一直备受关注<sup>[13]</sup>。随着激光光谱技术的快速发展,已经成为气体测量应用方面的主要手段,并产生了众多类型的仪器设备,比如:可调谐半导体激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)<sup>[12]</sup>、腔衰荡光谱技术(Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS)<sup>[14]</sup>、傅里叶红外吸收光谱技术(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)<sup>[15]</sup>、积分腔吸收光谱技术(Integrated Cavity Output Spectroscopy, ICOS)<sup>[16]</sup>、腔增强吸收光谱技术(Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS)<sup>[17-18]</sup>、激光频率实时刻度系统(Real-time Laser Frequency Scale, RTLFS)<sup>[19]</sup>、激光差频(Difference Frequency Generation, DFG)<sup>[20]</sup>等。因其具有灵敏度高、光谱分辨率好、响应时间短、环境影响小等优点,使其成为气体同位素测量方面的重要工具。国际上形成了以Picarro、LGR和Tiger等公司为代表的成熟仪器,显示出了无法比拟的优势和广阔的应用前景,获得了市场的广泛认可和应用。在国内,由于激光吸收光谱技术起步相对较晚,起初研究集中在气体浓度的测量方面,最近几年国内众多单位开始相关研究并获得了较好的研究结果,比如:中科院安光所、山西大学、吉林大

学、哈尔滨工业大学、中国海洋大学、华中师范大学、南昌航空航天大学等等。

本文以基于激光吸收光谱技术为出发点,分别阐述了目前在同位素测量方面具有代表性的 TDLAS、ICOS、CRDS 三种典型方式的气体同位素测量部分研究内容。通过前期研究得知温度和压力的变化是影响同位素高精度测量的关键影响因素,因此介绍了温控箱的设计和温度及压力的 PID 控制方法,同位素测量谱线对选择情况等,选取了  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  三种常见同位素谱线参数,并完成了实验室系统的搭建和测量。同时结合文献报道,介绍了激光吸收光谱技术在大气环境  $^{13}\text{CO}_2$  测量、煤层气  $^{13}\text{CH}_4$  同位素测量、冰川水  $\text{H}_2\text{O}$  (H、D、O) 同位素测量和呼吸气体中的  $^{13}\text{CO}_2$  中的应用情况。最后,对激光吸收光谱技术在同位素测量方面的应用进行了总结。

## 1 测量原理

基于激光吸收光谱技术的气体“指纹区”探测,利用了二极管激光器的波长调谐和窄线宽特性,在选择不同的光谱技术时,除了解析方式有所不同以外,其根本原理均来自 Beer-Lambert 定律,本节阐述了 TDLAS、ICOS、CRDS 三种技术的基本原理。

### 1.1 多通池-可调谐半导体激光吸收光谱技术

提及激光吸收光谱技术一般指的是如图 1 所示的可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)。根据 Beer-Lambert 定律可知有效吸收光程的增加是同等条件下实现吸收信号增加的最简单方法,也是实现低浓度同位素气体测量的最简单方法,通常可以借助光学多次反射池实现,比如:White 型长程池<sup>[21]</sup>、Herriott 型长程池<sup>[22]</sup>、离散镜长程池<sup>[23]</sup>、环形光斑长程池<sup>[24]</sup>等。这几种腔体所使用的腔镜均为凹面高反镜,对腔体内部的反射光束起到了一定的汇聚作用,可以有效约束光束发散带来的影响。在以波长调制方式处理时,可以通过非线性最小二乘法实现参考信号(Ref)和待测信号(Mea)之间的拟合求取拟合系数  $a$ ,从而实现对待测未知气体浓度的计算<sup>[25]</sup>,描述为

$$C_{\text{Mea}} = a I_{02} C_{\text{Ref}} L_{02} / I_{01} L_{01} \quad (1)$$

式中,  $I_{01}$ 、 $I_{02}$  表示参考信号和被测信号的初始光强;  $C_{\text{Mea}}$  为被测气体浓度值;  $C_{\text{Ref}}$  表示参考气体浓度值;  $L_{01}$  和  $L_{02}$  表示实际参考光程和测量光程,当在同样环境下测量时两者相等可以抵消。但是,多次反射池技术由于自身的局限性,如果希望实现更长的吸收光程,其体积增大,价格上涨,且不利于加工,不利于集成小型化仪器实现小气量场合下的需求。

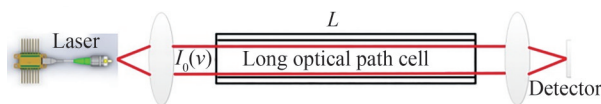


图 1 多通池-可调谐半导体激光吸收光谱系统图

Fig.1 The schematic of the TDLAS with multi-pass cell

### 1.2 离轴积分腔吸收光谱技术

ENGELN R 和 KEEFE O 等是腔增强吸收光谱技术的最先提出者<sup>[26-27]</sup>,1998 年 ENGELN R 等在实现了腔内连续光源吸收光谱,称之为腔增强吸收光谱(CEAS)。同年 KEEFE O<sup>[28]</sup>提出基于探测透过腔的光强的积分腔输出光谱(ICOS),由于这两种方法原理一致,都是探测透过腔的时间积分光强,为了方便讨论,将其统称为 ICOS。从原理上来说,可以将积分腔腔体看成是一个长间距的 Fabry-Perot 腔,光束从连续扫描的、窄带宽的激光器中耦合到由两片球面高反镜片(图中 M1、M2)形成的光学谐振腔内,在两片高反镜(一般应大于 99.9%)上经过多次反射,其光斑形成椭圆或圆环状分布,当光束形式满足“再现”条件时,实现了光斑传输路径的往复,描述如图 2 所示。

在 OA-ICOS 系统中<sup>[29]</sup>,探测器接收到的光信号并不像传统技术那样仅获得最终一个出射点的光能量,而是来自聚焦透镜收集的腔镜在不同时刻透射出的光能量,故某时刻  $t$  接收到的光能量是来自  $t$  时刻以及此时刻前很多个透过输出腔镜光能量的总和(图 2 中的  $I_t$ )。如果继续采用经典波长调制理论对探测信号的函

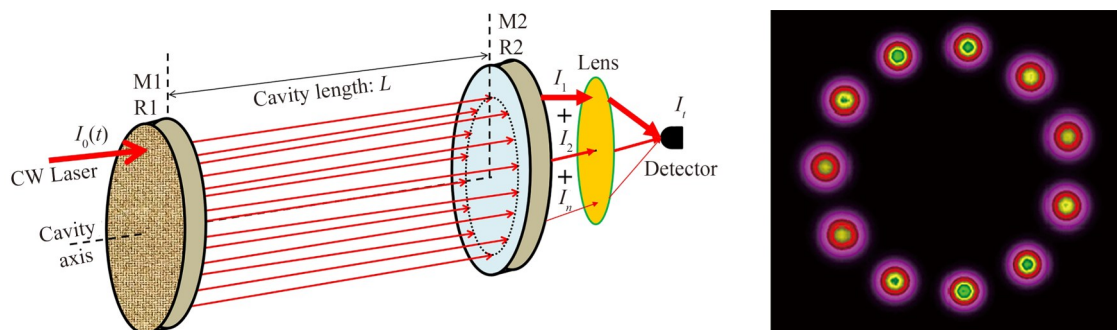


图2 腔体传输描述及规则球面镜光斑分布示意图

Fig.2 Description of cavity transmission and diagram of spot distributions of regular spherical mirrors

数形式、波长调制参数的最优选取等若干重要问题进行描述,是完全不合适的。假如腔体基长为 $L$ ,腔镜反射率分别为 $R_1$ 和 $R_2$ ,被强度为 $I_0(\nu)$ 的非相干光连续激发,除了腔镜透射率 $(1-R)$ 的损耗外,主要是光束每次通过腔内介质的吸收损耗 $\exp[-\alpha(\nu)CL]$ 。因此,光的透射强度表示为

$$\begin{aligned}
 I_t(\nu) &= I_0(\nu)(1-R_1)(1-R_2)\exp[-\alpha(\nu)CL]I_0(\nu)(1-R_1)(1-R_2)R_1R_2\exp[-3\alpha(\nu)CL] \\
 &+ \dots + I_0(\nu)(1-R_1)(1-R_2)R_1^nR_2^n\exp[-(2n+1)\alpha(\nu)CL] + \dots \\
 &= I_0(\nu)(1-R_1)(1-R_2)\exp[-\alpha(\nu)CL]\sum_{n=0}^{\infty}R_1^nR_2^n(\exp[-\alpha(\nu)CL])^{2n}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

式(2)第一行是第一次透射项(图1中的 $I_1(\nu)$ ),第二行是第二次透射项( $I_2(\nu)$ ),第四行是第 $n$ 次透射项( $I_n(\nu)$ ),因此OA-ICOS出射形式不再是标准的Lambert-Beer单指数形式,而是

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \frac{(1-R_1)^2(1-R_2)^2\exp[-\alpha(\nu)CL]}{\{1-R_1R_2\exp[-\alpha(\nu)CL]\}^2}
 \tag{3}$$

### 1.3 腔衰荡吸收光谱技术

腔衰荡吸收光谱测量技术(CRDS)是一种测量光子衰减时间的特殊形式的吸收光谱技术<sup>[30]</sup>,作为一种不受背景影响,高精度、高灵敏度的测量方法,广泛应用于痕量气体检测中,其原理与TDLAS和ICOS有较大的差别,基本原理如图3所示:衰荡腔由反射率 $R=99.9\%$ 以上的反射镜( $M_1$ 和 $M_2$ )组成,强度为 $I_0$ 的激光束耦合进入腔内,当信号强度达到设定阈值时切断光源,腔内残存的激光能量在各镜之间连续反射,透过谐振腔的光强呈指数形式衰减,衰荡时间 $\tau$ 与两片高反镜的反射率 $R$ 、腔内气体的吸收系数 $\alpha$ 及腔长 $L$ 有关。如果腔内没有气体吸收时可将其视为空腔定义为空腔衰荡时间 $\tau_0$ ,存在吸收时的衰退时间 $\tau$ ,对于目标气体的吸收系数 $\alpha$ 是一定的,这样就可以通过测量有无气体吸收时的衰荡时间 $\tau$ 和 $\tau_0$ 计算出被测气体的浓度 $A$ ,三者可以表示为

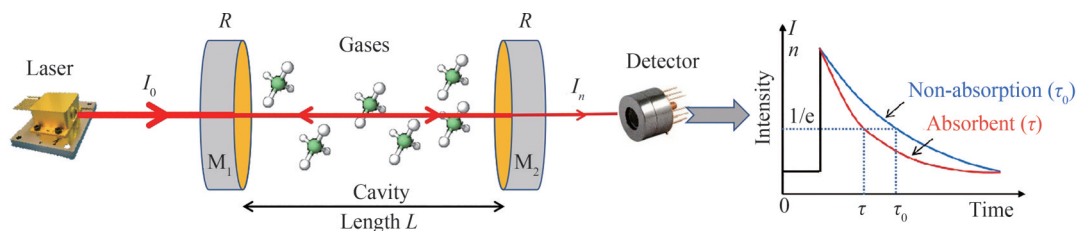


图3 腔衰荡光谱技术(CRDS)基本原理示意图

Fig.3 The schematic of the principle of the cavity ring-down spectroscopy (CRDS)

$$\begin{cases} \tau_0 = \frac{L}{c \ln R} \\ \tau = \frac{L}{c(\ln R - \alpha L)} \\ A = \frac{1}{c\alpha} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \end{cases} \quad (4)$$

#### 1.4 同位素测量

同位素组成的变化可以采用同位素丰度表示,比如:被测样品气体  $\text{CO}_2$  中  $^{12}\text{C}$  和  $^{13}\text{C}$  的丰度值可用  $\delta^{13}\text{C}$  表示,即

$$\delta^{13}\text{C} = \left( \frac{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Sample}}}{\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right) \times 1000\% \quad (5)$$

式中,  $\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Sample}}$  和  $\left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{PDB}}$  分别表示被测样品中的  $\text{CO}_2$  和标准样品 (Pee Dee Belemnite) 中的  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  的比值。因此,需要对轻重同位素气体进行同时测量。如果在相同的外界条件下, TDLAS 及 ICOS 中相似可以引入二次谐波形式 ( $H_2$ ) 表示,同位素比值的求取即可转化为求取同位素分子吸收的强度的比值,即

$$\begin{cases} H_2(\bar{\nu}, a) = \frac{-P \cdot S \cdot C \cdot L}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos(2\theta) d\theta \\ R = \frac{C^X}{C} = \frac{H_2^X(\bar{\nu}, a) \times S}{H_2(\bar{\nu}, a) \times S^X} \end{cases} \quad (6)$$

式中,  $C, C^X$  分别表示某一分子的重同位素含量和轻同位素含量,  $S, S^X$  分别表示某一分子的重同位素含量和轻同位素测量的吸收线强。

#### 1.5 常用同位素测量吸收谱线选择

同位素谱线的选取是基于激光吸收光谱技术的测量的首要任务,直接关系到系统的测量能力等多个参数,基本的选取原则为

1) 可类比的吸收线强:由于轻重气体同位素的样品含量差距非常大,因此在选取吸收谱线时需要考虑测量气体浓度与实际吸收光程得出的吸光度的差别,否则可能因为两者强度的差别较大,反而降低了系统的探测极限和稳定性。并且,由于吸收较弱信号的微小波动,也会造成轻重同位素比值的大的变化,从而对测量结果产生很大的影响。

2) 谱线无干扰:在选取的同位素气体吸收谱线附近没有气体谱线存在,且选取的相邻谱线之间尽量无重叠,或者在低压情况下可以分离,否则将会因为谱线的重叠无法获取完整的吸收线型,导致测量结果产生误差,尤其不同气体在特殊场景时的气体浓度不同引起的误差<sup>[31-32]</sup>。

3) 单一扫描可覆盖:在测量过程中尽量选取单一激光光源实现同位素气体吸收谱线的同时扫描,避免由于激光器参数变化带来的影响,因此选取的谱线不能相距太远。

4) 硬件光源可取:市场上可以购置到所选取的吸收谱线对应波长的激光光源,符合激光器材料特性,但该问题也会随着激光器的发展得到解决,比如:DFB、ICL、QCL、THz 等不同的波段光源。

以常用的  $\text{CO}_2$  气体为例,根据上述要求,找到可能包含合适吸收线的合适光谱区域用于同位素比率测量是非常简单的。基于 HITRAN 2012 数据库的 5%  $\text{H}_2\text{O}$  和 500 ppm  $\text{CO}_2$  在  $3\ 639 \sim 3\ 644\ \text{cm}^{-1}$  光谱范围内的信号模拟如图 4 所示。 $\text{CO}_2$  的同位素分析选择两条吸收线,一条是  $3\ 641.031\ 1\ \text{cm}^{-1}$  用于  $^{13}\text{CO}_2$  的测量,另一条是  $3\ 641.133\ 8\ \text{cm}^{-1}$  用于  $^{12}\text{CO}_2$  的检测,同时它们之间互不影响,且不受水蒸气吸收线的干扰。水汽同位素的吸收谱线如图 5 所示。

同样的,按照上述谱线选取方法,常见的同位素气体吸收谱线参数如表 1 所示。

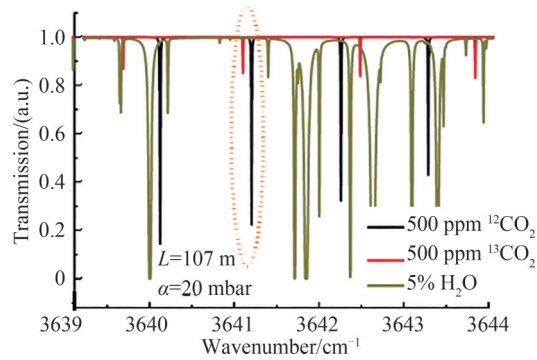
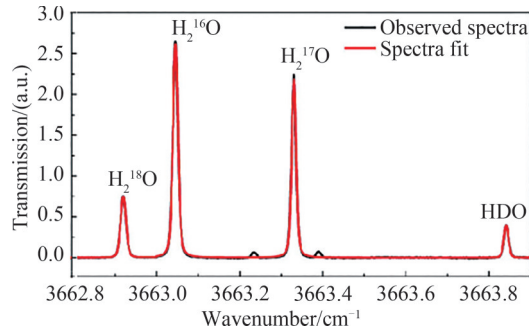
图4 基于HITRAN数据库模拟5% H<sub>2</sub>O和500 ppm CO<sub>2</sub>同位素气体的吸收线型Fig.4 The simulated absorption spectrum of 5% H<sub>2</sub>O and 500 ppm CO<sub>2</sub> isotope gases based on HITRAN database

图5 水汽同位素吸收谱线线型

Fig.5 The simulated absorption spectrum of vapor isotope gases

表1 常见同位素气体选择参考谱线

Table 1 Reference spectrums are selected for isotopic gases

Gas type	Wavenumber/cm <sup>-1</sup>	Wavelength/nm	Intensity/(cm·molecule <sup>-1</sup> )	Energy/cm <sup>-1</sup>	
CO <sub>2</sub>	<sup>16</sup> O <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	3 641.133 8	2 746.397	5.64 × 10 <sup>-21</sup>	704.30
	<sup>16</sup> O <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O	3 641.031 1	2 746.475	0.64 × 10 <sup>-21</sup>	42.92
CH <sub>4</sub>		6 029.072 7	1 658.63	7.79 × 10 <sup>-22</sup>	62.88
	<sup>13</sup> CH <sub>4</sub>	6 029.089 1	1 658.625	7.80 × 10 <sup>-22</sup>	62.88
		6 029.107 9	1 658.62	1.28 × 10 <sup>-21</sup>	62.88
	<sup>12</sup> CH <sub>4</sub>	6 028.553 7	1 658.773	2.69 × 10 <sup>-23</sup>	104.77
H <sub>2</sub> O	H <sup>18</sup> OH	3 662.919 6	2 730.063	2.1 × 10 <sup>-23</sup>	398.4
	H <sup>16</sup> OH	3 663.045 2	2 729.969	8.5 × 10 <sup>-23</sup>	586.5
	H <sup>17</sup> OH	3 663.321 3	2 729.763	7.2 × 10 <sup>-23</sup>	224.3
	HDO	3 663.841 9	2 729.375	1.2 × 10 <sup>-23</sup>	100.4

## 2 测量环境温度及压力控制方法

测量系统的指标参数除了与所使用的技术原理有关以外,还受到测量环境的影响,比如:在精确的气体测量中需要充分考虑温度、压强等参数的精确控制<sup>[33]</sup>,以期把环境因素的影响降至最低。同时,对密封的光学谐振腔进行温度、压强控制可以有效的降低硬件设备受环境变化的形变几率,提高精密光谱测量时光路的一致性和稳定性。温控箱(如图6左图所示)分为内箱、隔热保温层和外箱三部分<sup>[34]</sup>。温度控制包括:双向半导体致冷器(Thermo Electric Cooler, TEC)、散热片、扰流风扇、温控电路等。为了实现控温箱内气流的稳定性、快速反应及温度均匀性等要求,将温控箱体内部设计成“凸”字型的样式,在温度扩散面避免死区,便于气流的扩散,加快内部部件的热传导,仿真结果如图6右图所示<sup>[35]</sup>。另外,采用高精度压力传感器实时测量腔体内部的气体压强,用于反馈控制真空抽气泵和电控比例阀,以调节腔体进气口和出气口的气体流量,将腔内压强控制在可分离要求的压强条件下。

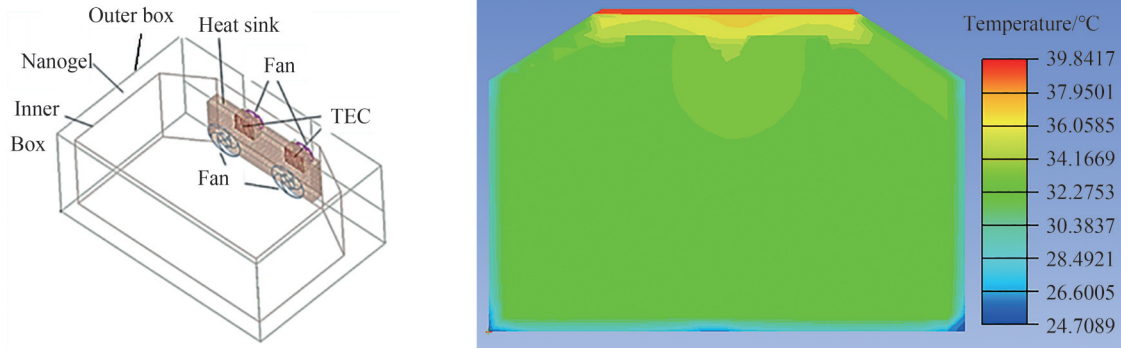


图6 温度控制箱结构图及内部温度分布仿真结果

Fig.6 Temperature control box structure diagram and internal temperature distributions simulation results

在温度和压力控制过程中,由于模糊自适应比例-积分-微分循环控制算法(Proportional-Integral-Derivative control, PID)具有算法简单、鲁棒性好、可靠性高等优点,完全可以用于稳定值的精确控制<sup>[36]</sup>。控制结构及PID控制算法流程如图7所示。在调节过程中,当设定值与实测值的差值超过阈值 $\Delta e$ 时( $\Delta e > 0$ ),执行模糊控制算法实现输出结果的运算、查询与计算,完成系统温度和压力的控制。当接近设定值,且测量值在 $[-\Delta e, \Delta e]$ 范围内时,控制器选择PID控制方式对温压控制器进行输出控制。为了实现腔体内温度和压力的精准控制,在实验过程中需要多次测试以便选取合适的 $\Delta e$ 值,选出最优控制值,有利于达到系统的长时间稳定控制。通过测试温度和压力在一段时间的测量结果如图8所示。通过计算可以得到温度的控制误差在 $0.003\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力的控制误差在 $0.03\text{ mbar}$  ( $1\text{ mbar}=100\text{ Pa}$ ),可以满足同位素气体测量时温度和压力的控制要求。

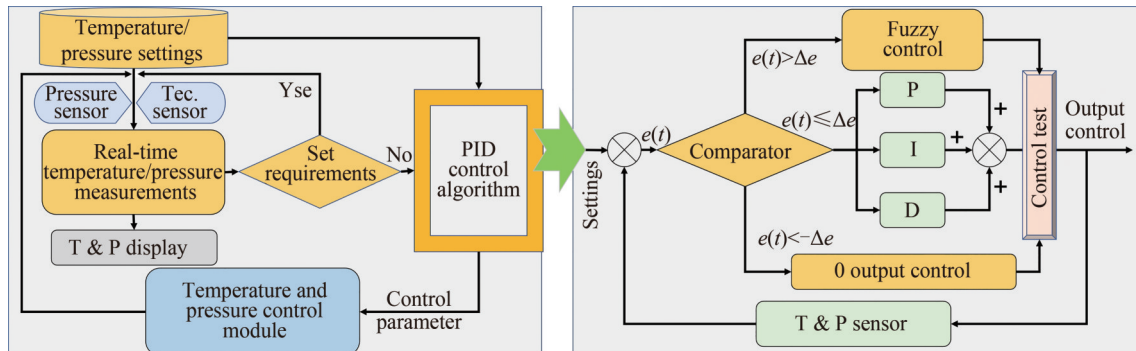


图7 腔体内部温度和压强的控制流程及模糊自适应PID循环控制算法流程图

Fig.7 Flow chart of temperature and pressure control and fuzzy adaptive PID cycle control algorithm

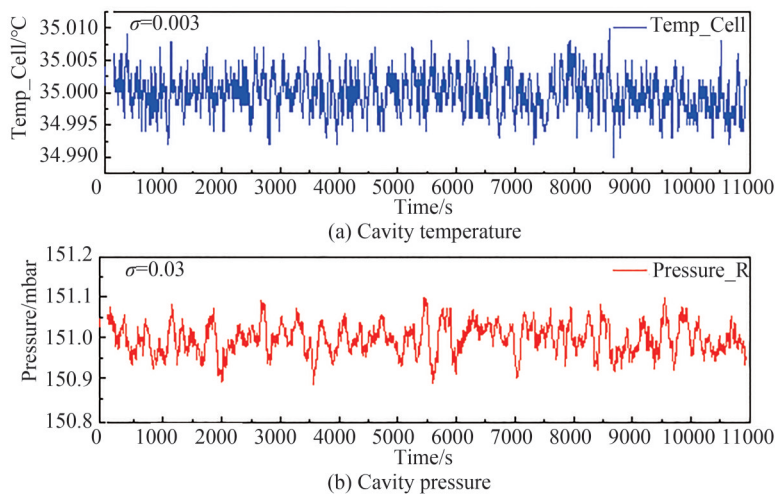


图8 连续运行条件下温度和压力测量结果

Fig.8 The continuous measurement results of temperature and pressure

### 3 测量系统

依据前面所述的技术原理,所使用的技术不同其系统略有差别,本部分将分别阐述 TDLAS、ICOS、CRDS 三种技术的系统组成及测量结果。

#### 3.1 TDLAS 测量系统及结果

图 9 所示为基于 TDLAS 技术的同位素气体测量实验系统。主要流程如下:信号产生电路板同时产生低频扫描锯齿信号和高频调制正弦信号,实现激光器驱动电流的控制,从而输出扫描波长覆盖同位素吸收谱线,调制后的激光光束耦合进恒压、恒温长光程气体吸收池中。气体吸收池被放置在温度控制箱中,以保证被测气体的温度。经过吸收池内待测气体吸收以后,由光电探测器结合锁相放大器实现  $^{12}\text{CH}_4$  与  $^{13}\text{CH}_4$  二次谐波信号的提取,最终由计算机反演得到同位素丰度。

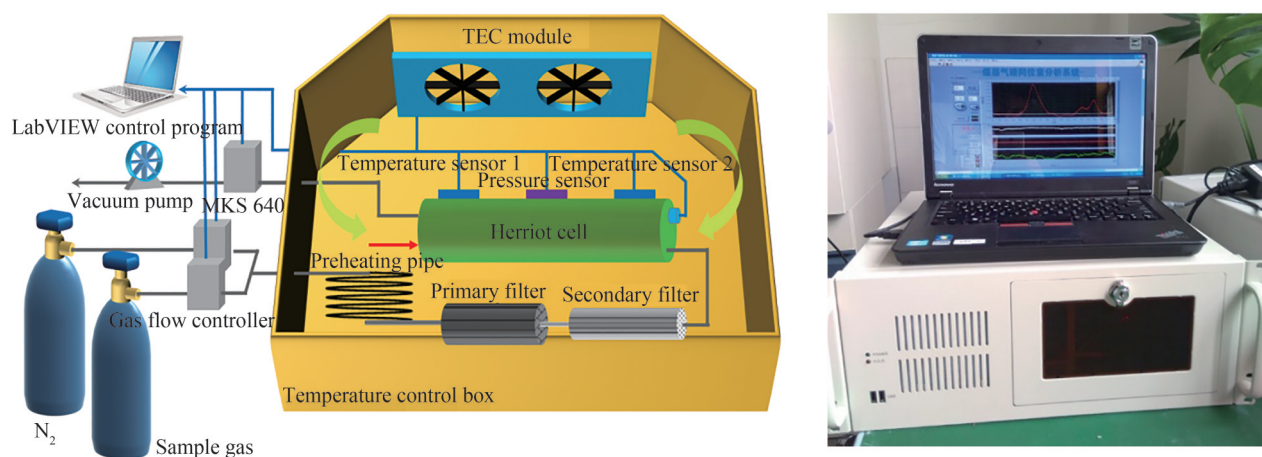


图 9 基于 TDLAS 技术的实验系统及外观示意图

Fig.9 The experimental system based on TDLAS technology and its appearance diagram

依据 HITRAN 数据库,在光程为 20 m 时,模拟得到了  $^{12}\text{CH}_4$  和  $^{13}\text{CH}_4$  在室温 296 K、压力 100~1 000 mbar 范围内的吸收光谱如图 10 所示。所选  $^{12}\text{CH}_4$  在 1 658.77 nm 和  $^{13}\text{CH}_4$  在 1 658.62 nm 的同位素吸收谱线的吸收强度与标准丰度处的吸收强度没有显著差异。并且有图中很明显可以看出  $^{13}\text{CH}_4$  和  $^{12}\text{CH}_4$  谱线形状在压力范围为 100 mbar~200 mbar 时相对独立,较少重叠,可以区分获得有效吸收情况,因此本系统折中考虑将压力控制在 150 mbar。并且当在此压力范围内时,  $^{13}\text{CH}_4$  附近的三条吸收谱线间距小于 0.01 nm,无法分离,可以视作一条吸收谱线处理,其吸收线强度等于这三条谱线之和  $2.842 6 \times 10^{-21}$ 。在同等实验条件下,将标准浓度为 5 000 ppm 的  $\text{CH}_4$  充入吸收池内,如图 11 所示数据为连续记录 3 h 的  $\delta^{13}\text{CH}_4$  同位素丰度值及采用 Allan 方差分析结果。通过分析可知,在积分时间为 1 s 时  $\delta^{13}\text{C}$  测量极限值为 1.96‰,积分时间为 256 s 时  $\delta^{13}\text{C}$  测量极限值为 0.52‰,随着积分时间的增加测量精度也得到了较好的改善,并且在 Allan 方差曲线后面部分仍然是趋于稳定的,并没有出现上升或者杂乱的趋势,这也充分说明了系统具有较好的稳定性。同理,我们可以利用该技术方便的进行移植实现不同气体同位素的测量,比如:  $\text{CO}^{[37]}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{[38-39]}$  等同位素测量。

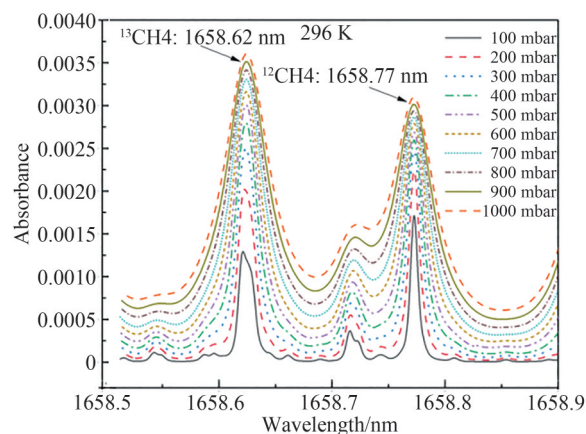


图 10 1 658 nm 附近不同压力下  $\text{CH}_4$  吸收谱线线型仿真结果

Fig.10 Simulation results of  $\text{CH}_4$  absorption spectra at different pressures near 1 658 nm



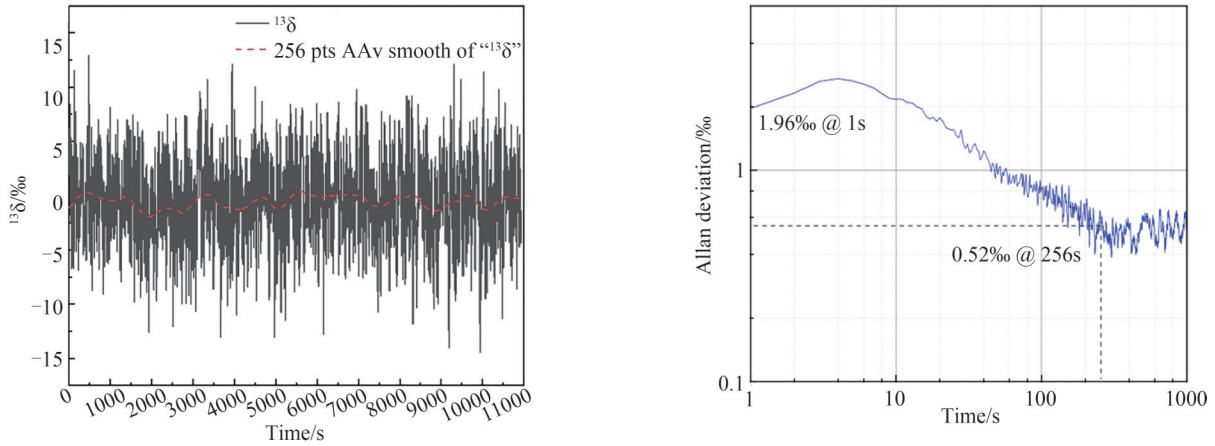


图 11 CH<sub>4</sub> 同位素测量结果及系统稳定性 Allan 方差分析

Fig.11 The measurement results of CH<sub>4</sub> isotope and Allan variance analysis of system stability

### 3.2 OA-ICOS 测量系统

基于 ICOS 技术的实验系统如图 12 所示<sup>[40]</sup>。与 TDLAS 系统类似,低频三角扫描信号(直接吸收处理方式)与高频正弦调制信号(波长调制处理方式)实现激光光源输出波长的同位素谱线扫描全覆盖。调制后的激光光束经过分束镜分光后,分为 1:9 的两部分,一部分由波长计实时监测,另一部分通过调整入射角度耦合进积分腔内,光束在反射率为 99.9% 的两片高反镜之间形成多次反射,有效光程可以达到几百米甚至上千米的有效长度,相比 TDLAS 技术更加有效的利用了镜面的使用率,提高了系统的探测极限及灵敏度。每一次镜面反射都会有少量的光透过镜片,每一次透过镜片的透射光都会有效的会聚在探测器的光敏面上,这也正是积分腔名称的由来。最后同样由锁相放大器进行处理获得对应的气体同位素二次谐波信号。这里腔内的温度和压力也是由温度控制箱、气泵与质量流量控制器控制在合适值以满足精确测量的目的。

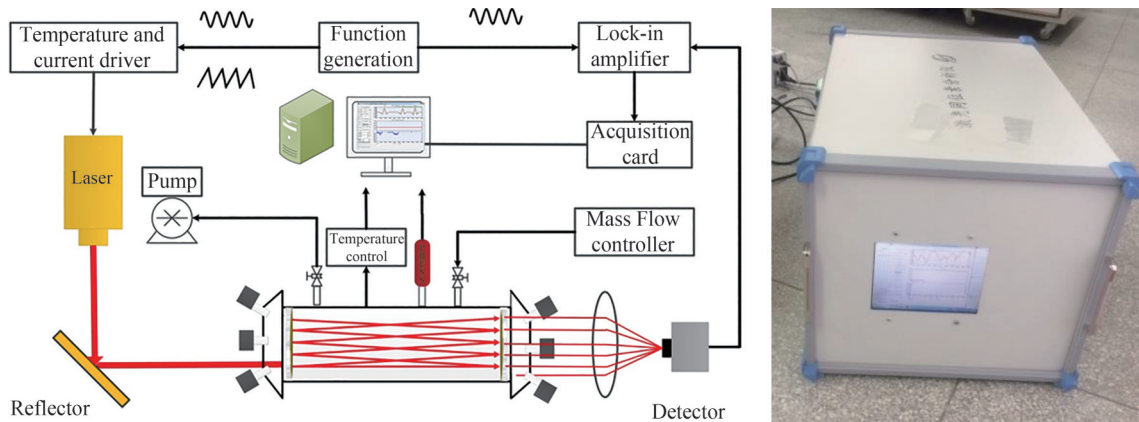


图 12 基于 ICOS 技术的实验系统及外观示意图

Fig.12 The experimental system based on ICOS technology and its appearance diagram

以 CO<sub>2</sub> 的同位素吸收谱线为例,获得的直接吸收信号和二次谐波信号如图 13 所示,直接吸收信号的积分面积为  $A = \int \left( \frac{I_0}{I_{out}} - 1 \right) d\nu = 0.00142 \text{ cm}^{-2}$ , 计算得到实际反射率为  $R=0.9986$ , 与标称值有差距,可能是镜面受污及波长在该处的反射率的原因。同时有效光程计算为  $L_{eff}=118.2 \text{ m}$ , 通过后续的同位素气体浓度测量反演可以得到其丰度值分别为  $\delta^{13}\text{C}$  为  $-16.3\text{‰}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  为  $-10.2\text{‰}$ 。直接吸收信号是最简单的处理方法,为了进一步提高系统信噪比提升测量能力,采用波长调制方式进行测量。在腔内冲入 400 ppm 的 CO<sub>2</sub> 标气,获得如图 13 的多个同位素气体的二次谐波分量。经过分析可知三个同位素气体的信噪比和可测极限分别为:  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ -SNR=313,  $C_L=1.26 \text{ ppm}$ ;  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -SNR=421,  $C_L=10.7 \text{ ppb}$ ;  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ -SNR=285,  $C_L=2.9 \text{ ppb}$ 。

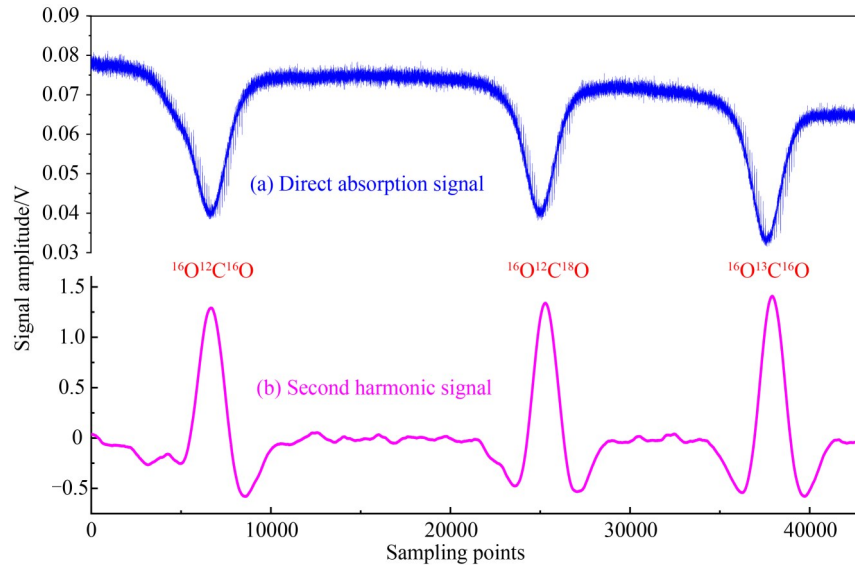


图 13  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  直接吸收信号和二次谐波信号  
Fig.13 The direct absorption signals of  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  and  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$

### 3.3 CRDS 测量系统

基于 CRDS 技术的实验系统整体结构示意图如图 14 所示,主要包括:光路、气路以及电路三大部分。在光路部分,选择 DFB 激光器为探测光源,光束经隔离器和声光调制器 (Acousto-Optical Modulators, AOM), 由匹配透镜耦合进光腔,透射光经聚焦透镜会聚到探测器上。电路部分中,探测器接收到衰减信号后经阈值电路进行比较判断,达到阈值的信号迅速向 AOM 和采集卡发送触发信号,命令 AOM 切断激光,已经进入腔内的激光光功率发生衰减并由采集卡记录衰减过程。气路部分由压力控制器、气泵、过滤器、干燥器、气阀等组成,实现气体的置换和腔内压力控制。为了保证光路系统的稳定性,将光腔、入射端的准直器、透射端的探测器固定在面包板上并完成对准调节。关于对准调节的经验,将透射端的探测器换成红外相机,通过观察透射端的横模模式图案,能更好更快地调节准直器的位置和角度<sup>[14]</sup>。CRDS 技术是完全基于时间的测量技术,衰减时间是中断激光后光腔内光功率的衰减时间,对激光强度波动免疫是其独有的优势。

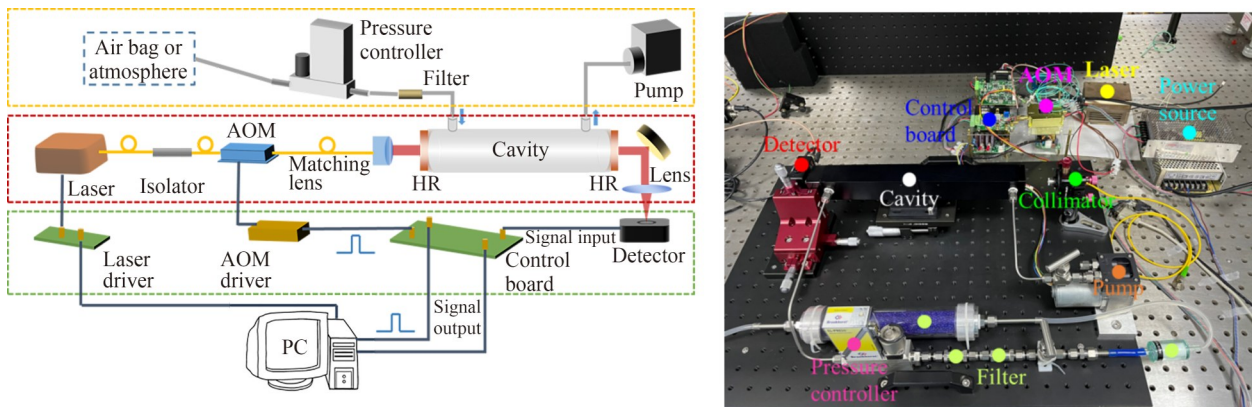


图 14 基于 CRDS 技术的实验系统示意图及实验照片  
Fig.14 The experimental system based on CRDS technology and its appearance diagram

为了更加直观地观察到调节过程中横模状态的变化,将红外相机 (Xenics, Bobcat-640) 放置在光腔的透射端,实时拍摄透射光的光斑形态变化,同时参考示波器记录谐振信号来判断对准情况和匹配状态。实验过程中,设置激光器波长的扫描频率为 10 Hz,扫描幅度为 1FSR,红外相机捕捉透射横模光斑的连续变化。红外相机拍摄的部分横模光斑图样如图 15 所示,各子图中的横模分别为:TEM00、TEM01、TEM10 及高阶模。

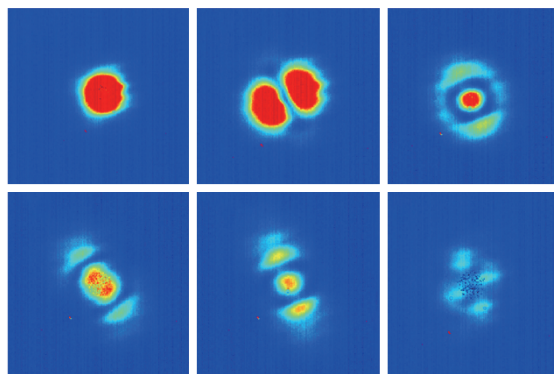


图 15 红外相机拍摄的横模光斑照片

Fig.15 The photograph of cross-mode spot with infrared camera

CRDS实验系统对待测气体进行吸收谱线的扫描,首先确定吸收谱线的波段范围,通过上位机软件调制激光器的驱动电流进行波长设定,测量每个调制波长下的衰荡时间,根据衰荡时间计算每个波长对应的吸收系数,通过描点得到整体的吸收谱线,如图16所示的 $^{12}\text{CH}_4$ 吸收谱线。所以,对于多组分同位素气体测量时,可以通过逐步扫描过相对应的谱线吸收点,描绘出同位素气体的吸收线形图,从而实现同位素气体的测量和分析。由图可知,气体分子在不同波长下的吸收截面不同,因此得到不同的衰荡时间,每个衰荡时间与空腔衰荡时间比较得到每个测量点的吸收系数,在测量同位素气体时可以选择合适的拟合线型得到同位素气体的吸收谱线,进而进行分析计算。扫描吸收谱线的方法中设置波长步进越小,描点数量越多,绘制的吸收谱线越精准,但响应时间会随之变大。对扫描吸收谱线多次测量并平均,能够大大提高测量精度,但系统需要更久的响应时间,也需要一定的波长稳定性。同理,基于上述分析可以实现基于CRDS技术的诸如水汽等同位素气体的测量<sup>[41-42]</sup>。

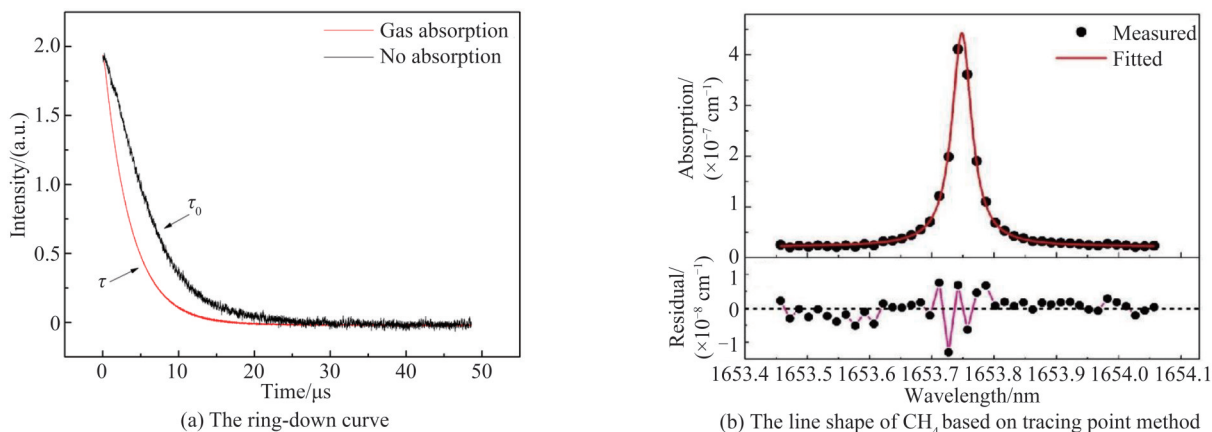


图 16 CRDS 测量结果

Fig.16 CRDS measurement results

## 4 同位素测量应用分析

基于上述测量技术已经在众多方面得到应用,本节分别以大气中的 $\text{CO}_2$ 、煤层气中的 $\text{CH}_4$ 和冰川中的 $\text{H}_2\text{O}$ 的同位素为例进行描述,阐释其部分测量和分析结果。

### 4.1 环境大气 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素测量<sup>[43]</sup>

基于上述ICOS系统,以某时刻环境中的 $\text{CO}_2$ 测量为实验样气如图17(a)所示,黑色曲线为充入504 ppmv的 $\text{CO}_2$ 标准气体时获得的一个周期的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 二次谐波信号,红色曲线为采集大气环境中一个周期的 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 二次谐波信号。与已标定的504 ppmv的 $\text{CO}_2$ 样气对比,测得实验室环境下空气中的 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素气体浓度为5.2 ppmv, $^{12}\text{CO}_2$ 同位素气体浓度为473 ppmv, $\delta^{13}\text{C}$ 同位素丰度为 $-21.7\text{‰}$ 。分析可知大气中气体同位素值与空气质量有关,比如:植物光合作用、石化燃料消耗等,因此在各种因素的综合作用下,会减小

或增大分子同位素丰度,因此同位素丰度值的不同将为溯源研究提供数据支持。该系统安置在室外通过气管将室外大气抽取至分析腔体内,得到的如图17(b)所示的某一时段内 $\text{CO}_2$ 同位素 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 丰度值。

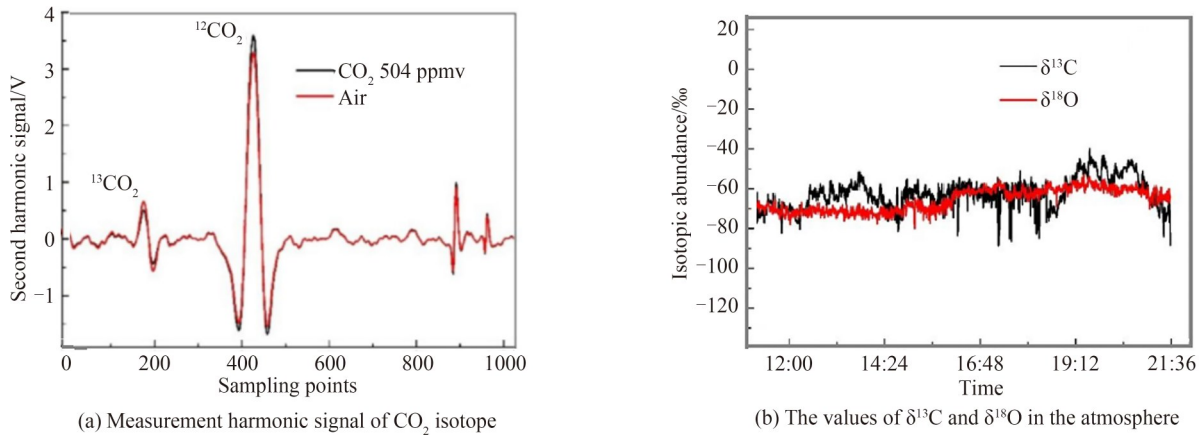


图17 ICOS测量结果及同位素丰度值

Fig.17 ICOS measurement results and isotopic abundance values

#### 4.2 煤矿瓦斯 $^{13}\text{C}$ 碳同位素测量<sup>[44]</sup>

碳同位素是天然气成藏研究中最可靠的地球化学参数之一,同时,检测煤层 $\text{CH}_4$ 碳同位素特征对于煤层气勘探开发具有重要意义。利用TDLAS激光同位素系统,对煤矿采取的煤层解析瓦斯样气进行了测试分析如图18所示,对比质谱仪检测的数据,得到各样气中的 $\text{CH}_4$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素丰度。从甲烷碳同位素值变化特征,可以看出,其变化范围较大,为 $-48.32\text{‰} \sim -66.75\text{‰}$ ,属于典型的生物成因气。

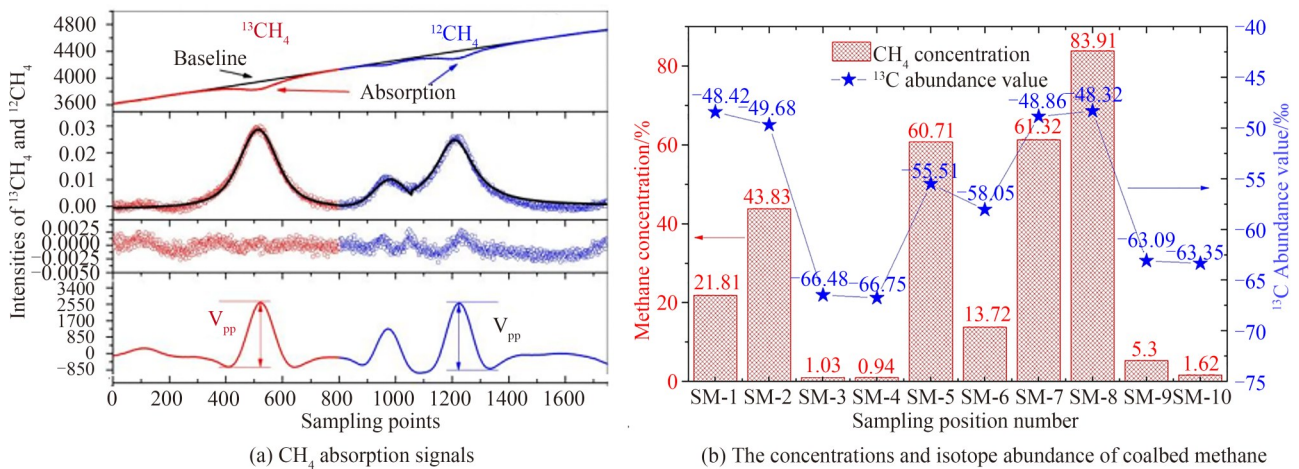


图18 甲烷吸收谱线及其同位素丰度值

Fig. 18 Methane absorption spectra and isotopic abundance values

#### 4.3 冰川水H、O稳定同位素测量<sup>[45]</sup>

利用TDLAS技术开发一种紧凑型IRLS(Isotope Ratio Laser Spectrometry)传感器实现了同时测量冰川水中的 $^2\text{H}/^1\text{H}$ 、 $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 同位素丰度比。在不同时间间隔内对注入新鲜冰川水样的短期和长期重现性进行了初步测试,结果表明, $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ 的测量标准偏差小于 $0.7\text{‰}$ 。系统测量冰川水 $\delta$ 值与IRMS测量结果基本一致,校准精度在 $0.17\text{‰} \sim 0.75\text{‰}$ 之间。冰川水中氧、氢同位素比值的 $1\sigma$ 精度分别为 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^{17}\text{O}$ 和 $\delta^2\text{H}$ ,分别为 $0.3\text{‰}$ 、 $0.2\text{‰}$ 和 $0.5\text{‰}$ 。并且上述结果也与IRMS技术进行对比,如表2所述获得了非常好的相关性。证明所选择的 $3663\text{ cm}^{-1}$ 附近气相中水同位素( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ 、 $\text{H}_2^{16}\text{O}$ 、 $\text{H}_2^{17}\text{O}$ 和HDO)的光谱非常适合于液态水和大气中水蒸气中这些同位素的原位分析。实现了快速直接、无需样品预处理、体积小、成本低、精度高等优点的水汽同位素测量,已成为传统IRMS的替代选择。图19所示为间隔1s的原始测量 $\delta$ 值并进行Allan方差分析的结果。

表2 IRMS技术与激光光谱方法同位素结果对比  
Table 2 Measurement Results from IRMS and LAS system

	$\delta^{18}\text{O}(\text{SD})$	$\delta^{17}\text{O}(\text{SD})$	$\delta^2\text{H}(\text{SD})$
IRMS	-7.789‰	-4.120‰	-45.434‰
LAS	-7.858‰	-4.157‰	-45.467‰

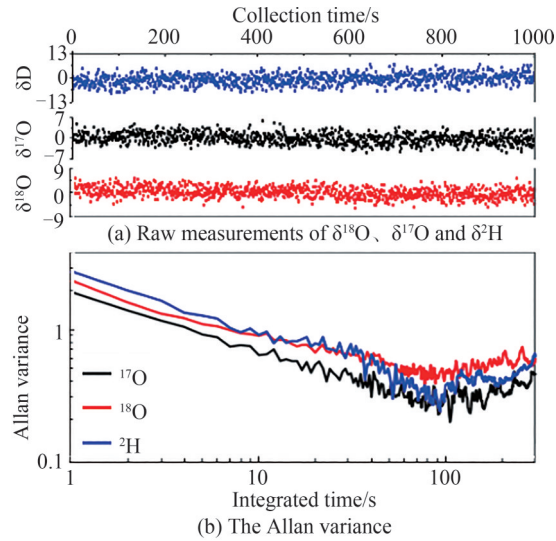


图19 水同位素测量结果  
Fig.19 Water isotope measurement results

#### 4.4 大气水汽稳定同位素的测量<sup>[46]</sup>

南京大学地理与海洋科学学院利用波长扫描—光腔衰荡光谱(WS-CRDS)技术实现了大气水汽同位素观测系统(Picarro L2120-i)。实验中,作者利用 Picarro 公司的标样传输模块(Standard Delivery Module, SDM)与汽化室组合而成的标气发生系统,从记忆效应、漂移效应、浓度效应等方面,系统建立了一套准确可靠的大气水汽稳定同位素观测流程与校正方法,为正在使用或将要使用此类设备的研究人员提供参考,以获得高精度和高可靠性的大气水汽稳定同位素观测数据。并且为了验证上述校正方法的可靠性和准确度,将冷阱采集液态水同位素分析仪离线测试结果与 CRDS 仪器直接水汽同位素观测结果进行对比,发现两种方法同位素测试结果基本一致,如图 20。

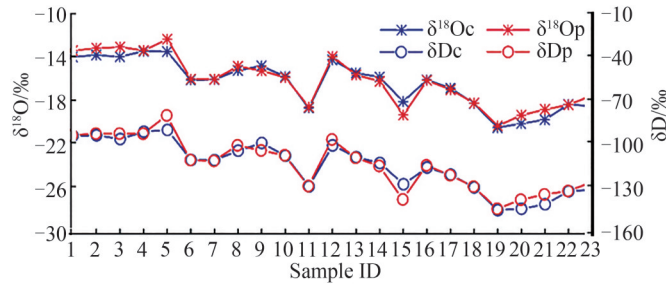


图20 水汽样品同位素质谱测量值与 Picarro 测量值对比  
Fig.20 Comparison of isotopic values of water vapor with IRMS and Picarro instrument

## 5 结论

目前,同位素丰度的测量分析大多利用质谱仪。质谱仪相对来说,体积较大,价格昂贵,且预处理时间较长,不利于在野外现场对同位素丰度进行实时测量。随着激光技术的发展,激光器可覆盖的波段越来越宽,性能也越来越好,使得激光吸收光谱技术可探测的气体种类越来越多,且进一步提升了探测灵敏度。基于激光吸收光谱技术的气体同位素分析系统,以其小型化,响应速度快,可实时在线测量等优点,对环境监

测、生态系统研究、污染溯源追踪等方面都有着重要的应用价值。

本文阐述的激光吸收光谱同位素分析技术,可以对气体浓度与丰度进行实时测量。减少了质谱测量过程中的样品的采样、运输和复杂预处理等过程,为污染物的来源和环境过程研究提供更加丰富和快速的数据支持。通过对测量系统的压力与温度稳定控制的情况下,选取合适的同位素测量谱线对,实现了大气CO<sub>2</sub>气体的<sup>13</sup>C测量精度为0.3‰,煤层气CH<sub>4</sub>气体的<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>测量精度为1.25‰,冰川水H<sub>2</sub>O中<sup>18</sup>O、<sup>17</sup>O和<sup>2</sup>H的测量精度分别为0.3‰、0.2‰和0.5‰,呼吸气体中的<sup>13</sup>C“金标准”。TDLAS技术、ICOS技术和CRDS技术都成为痕量气体及同位素气体高灵敏度检测的最佳选择,三种技术皆有各自的特点:TDLAS技术结构最简单,但是其腔体体积较大,需求气样最大;ICOS技术的系统结构相对简单,然而该技术是基于吸收强度的测量技术,受激光器的强度噪声和频率漂移的限制,这也是ICOS技术在高灵敏度检测应用中的一个主要问题,也正是因此,ICOS技术的信噪比和测量精度略低于CRDS技术;CRDS技术结构较为复杂,条件要求相对苛刻,但是其可以实现上述两种技术所不能达到的吸收光程,实现最好的灵敏度和测量极限。基于上述优点和实践可行性,激光吸收光谱同位素分析系统将会越来越多的应用到各个领域,并且相关的系统研究还任重道远,同时也面临了诸多因素,比如:在这些测量中同样需要考虑仪器的浓度依赖性和时间漂移等误差来源,需要设置一定的校正频率进行定期校正以消除仪器漂移的影响,并通过适当的校正策略获得精度和准确度均满足研究需要的测量结果。

#### 参考文献

- [1] 张学铭. 原子量, 分子量和摩尔[M]. 北京: 科学普及出版社, 1983.
- [2] HOEFS J. 稳定同位素地球化学(第四版)[M]. 刘季花, 石学法, 卜文瑞译. 北京: 海洋出版社, 2002.
- [3] BAI Zhipeng, ZHANG Liwen, PENG Lin, et al. Application of stable isotope to trace to the sources and trail pollutants [J]. *Urban Environment & Urban Ecology*, 1999, 19(4): 29-32.  
白志鹏, 张利文, 彭林, 等. 稳定同位素在污染物溯源与示踪中的应用[J]. *城市环境与城市生态*, 1999, 19(4): 29-32.
- [4] SCHAEFER H, MIKALOFF F S E, VEIDT C, et al. A 21st century shift from fossil-fuel to biogenic methane emissions indicated by <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>[J]. *Science*, 2016, 352(6281): 80-84.
- [5] JIANG Chenyu, SUN Meixiu, LI Yingxin, et al. Breath analysis using laser spectroscopy techniques: development and future[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(2): 197-205.  
姜琛昱, 孙美秀, 李迎新, 等. 激光光谱技术在呼吸气体分析中的发展与未来[J]. *中国激光*, 2018, 45(2): 197-205.
- [6] SUN Mingguo, MA Hongliang, LIU Qiang, et al. Highly precise and real-time measurements of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> isotopic ratio in breath using a 2 μm diode laser[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(6): 064206.  
孙明国, 马宏亮, 刘强, 等. 2.0 μm附近模拟呼吸气体中<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>同位素丰度的高精度实时在线测量[J]. *物理学报*, 2018, 67(6): 064206.
- [7] 李小飞. 乌鲁木齐河流域湿季水体中稳定同位素特征及其示踪意义[D]. 兰州: 西北师范大学, 2013.
- [8] WANG S, ZHANG M, CHE Y, et al. Contribution of recycled moisture to precipitation in oases of arid central Asia: A stable isotope approach[J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(4): 3246-3257.
- [9] WEBSTER C R, HEYMSFIELD A J. Water isotope ratios D/H, 18O/16O, 17O/16O in and out of clouds map dehydration pathways[J]. *Sciences*, 2004, 302(5651): 1742-1745.
- [10] STEFFENSEN J P, ANDERSEN K K, BIGLER M, et al. High-resolution greenland ice core data show abrupt climate change happens in few years[J]. *Science*, 2008, 321: 680-684.
- [11] SUN Hongxing, WANG Lanjian, ZOU Renhe. Application of environmental isotope tracer to the prevention-control of mine water[J]. *Hdrogeology and Engineering Geology*, 2000, 5: 34-37.  
孙洪星, 王兰健, 邹人和. 环境同位素示踪技术在矿井水防治中的应用[J]. *水文地质工程地质*, 2000, 5: 34-37.
- [12] WEI Lili, ZHANG Xiaoquan, HOU Zhenhong, et al. Application of stable carbon isotope analysis in the research on global climate change[J]. *World Forestry Research*, 2005, 18(2): 16-19.  
韦莉莉, 张小全, 侯振宏, 等. 全球气候变化研究的新技术—稳定碳同位素分析的应用[J]. *世界林业研究*, 2005, 18(2): 16-19.
- [13] DONG Junhang, ZHU Zhenli, DING Hanqing, et al. Research progress of isotope analysis method based on optical spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(8): 2325-2333.  
董俊航, 朱振利, 丁涵清, 等. 光谱分析方法在同位素检测中的研究和应用进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(8): 2325-2333.
- [14] LI Zhe, YANG Shuang, ZHANG Zhirong, et al. High-sensitivity methane monitoring based on quasi-fundamental mode matched continuous-wave cavity ring-down spectroscopy[J]. *Chinese Physics B*, 2022, 31: 094207.
- [15] SHAN Changgong, WANG Wei, LIU Cheng, et al. Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> based on Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(22): 149-157.

- 单昌功,王薇,刘诚,等.基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中CO<sub>2</sub>的稳定同位素比值[J].物理学报,2017,66(22):149-157.
- [16] HAN Luo, XIA Hua, PANG Tao, et al. Frequency stabilization of quantum cascade laser for spectroscopic CO<sub>2</sub> isotope analysis[J]. Infrared Physics & Technology, 2018, 91: 37-45.
- [17] YU Runqing, XIA Hua, PANG Tao, et al. The measurement of  $\delta^{13}\text{C}$  in respiratory gases based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology, 2021, 117: 103812.
- [18] CHEN Wenwen, ZHENG Kaiyuan, CAO Yanwei, et al. Sensing system of dissolved methane in water based on cavity-enhanced laser spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(9): 0930002.  
陈稳稳,郑凯元,曹延伟,等.基于腔增强激光光谱的水中溶解甲烷传感系统[J].光子学报,2021,50(9):0930002.
- [19] LI Qinlei, FAN Fengying, XIONG Weijia, et al. Laser frequency scale system in carbon isotopic abundance measurement [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(24): 242801.  
李钦蕾,范凤英,熊纬佳,等.应用于碳同位素丰度测量的激光频率刻度系统研究[J].物理学报,2013,62(24):242801.
- [20] WANG Zhuqing, WANG Huan, CAO Zhensong, et al. The measurement of water vapor isotope based on mid-Infrared difference frequency generation[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(12): 3271-3274.  
王竹青,王欢,曹振松,等.基于中红外差频激光测量水汽分子同位素丰度[J].光谱学与光谱分析,2009,29(12):3271-3274.
- [21] JOHN U W. Long optical paths of large aperture[J]. Journal of the Optical Society of America, 1942, 32(5): 285.
- [22] HERRIOTT D, KOGELNIK H, KOMPFFNER R. Off-axis paths in spherical mirror interferometers[J]. Applied Optics, 1964, 3(4): 523-526.
- [23] MCMANUS J B, KEBABIAN P L, ZAHNISER M S. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy[J]. Applied Optics, 1995, 34: 3336-3348.
- [24] XIA Hua, TU Guojie, PANG Tao, et al. Improvement of tunable diode laser absorption system with a novel multipass cell and wavelet transform[J]. Journal of Measurement Science and Instrumentation, 2011, 2: 402-405.
- [25] ZHANG Zhirong, SUN Pengshuai, PANG Tao, et al. Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning[J]. Optics and Precision Engineering, 2018, 26(8): 1925-1927.  
张志荣,孙鹏帅,庞涛,等.激光吸收光谱技术在工业生产过程及安全预警标识性气体监测中的应用[J].光学精密工程,2018,26(8):1925-1927.
- [26] O'KEEFE A, SCHERER J J, PAUL J B, et al. CW integrated cavity output spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 307(5-6): 343-349.
- [27] ENGELN R, BERDEN G, PEETERS R, et al. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(11): 3763-3769.
- [28] O'KEEFE A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 293(56): 331-336.
- [29] HAN Luo, XIA Hua, DONG Fengzhong, et al. Progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911003.  
韩萃,夏滑,董凤忠,等.腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用[J].中国激光,2018,45(9):0911003.
- [30] LIU Wenqing, WANG Xingping, MA Guosheng, et al. Research of high sensitivity cavity ring-down spectroscopy technology and its application[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1):0130003.  
刘文清,王兴平,马国盛,等.高灵敏腔衰荡光谱技术及其应用研究[J].光学学报,2021,41(1):0130003.
- [31] WANG Qianjin, SUN Pengshuai, ZHANG Zhirong, et al. Multi-component gas measurement aliasing spectral demodulation method for interference separation in laser absorption spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, (369): 132292.
- [32] ZHAO Xiaohu, SUN Pengshuai, ZHANG Zhirong, et al. Method for demodulating the overlapping absorption spectra of CO and CH<sub>4</sub>[J]. Optics Express, 30(24): 43464-43479.
- [33] LI Xiangxian, XU Liang, GAO Minguang, et al. Influence factors of quantitative analysis precision of greenhouse gases and carbon isotope ratio based on infrared spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(2): 024217.  
李相贤,徐亮,高闽光,等.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[J].物理学报,2015,64(2):024217.
- [34] 张志荣,董凤忠,夏滑,等.一种用于积分腔光谱技术同位素分析的温度精确控制装置:中国,ZL201310039844.2 [P]. 2013-01-31.
- [35] YANG Xi, SUN Pengshuai, PANG Tao, et al. High precision temperature control design of gas cell in laser absorption spectroscopy system[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1230001.  
杨曦,孙鹏帅,庞涛,等.激光吸收光谱系统中气室的高精度温控设计[J].光学学报,2020,40(12):1230001.
- [36] LIU Xu, ZHANG Zhirong, SUN Pengshuai, et al. Design of high precision temperature and pressure closed-loop control system for methane carbon isotope ratio measurement by laser absorption spectroscopy[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2022, 31(1): 1-10.

- [37] MANTZ A W, HENRY A, VALENTIN A. Stabilized tunable diode laser measurements of the P(2) line in the  $^{13}\text{CO}$  fundamental band broadened by helium at temperatures between 11.5 and 298.6 K [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2001, 207(1): 113.
- [38] WEN Xuefa, SUN Xiaomin, ZHANG Shichun, et al. Continuous measurement of water vapor D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratios in the atmosphere[J]. *Journal of Hydrology*, 2008, 349(3-4): 489-500.
- [39] GU Xiaoqin, PANG Hongxi, LI Yaju, et al. Study on calibration method for atmospheric water vapor stable isotopes observed by cavity ring-down spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(6): 1700-1705.  
顾小琴, 庞洪喜, 李亚举, 等. 光腔衰荡光谱技术测定大气水汽稳定同位素校正方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(6): 1700-1705.
- [40] XIA Hua. A new environmental monitoring instrument—miniaturized laser isotope analyzer[J]. *Management and Research of Scientific and Technological Achievements*, 2017, 9: 80-81.  
夏滑. 环境监测仪器新秀——小型化激光同位素分析仪[J]. *科技成果管理与研究*, 2017, 9: 80-81.
- [41] BROWNE D E, PEVERALL R, A DGRANT, et al. Determining water transport kinetics in limestone by dual-wavelength cavity ring-down spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94 (7): 3126-3134.
- [42] CHEN Tzuling, OBER D C, MIRI R, et al. Optically switched dual-wavelength cavity ring-down spectrometer for high-precision isotope ratio measurements of methane  $\delta\text{D}$  in the near infrared[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93 (16): 6375-6384.
- [43] XIA Hua, DONG Fengzhong, HAN Luo, et al. The study of atmospheric carbon isotope with laser absorption spectroscopy at the mid-infrared wavelength[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(11): 3365-3369.  
夏滑, 董凤忠, 韩萃, 等. 中红外波段大气碳同位素激光吸收光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(11): 3365-3369.
- [44] ZHANG Zhirong, PANG Tao, SUN Pengshuai, et al. Measurement of carbon isotope of methane and analysis of its genesis type using laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1211001.  
张志荣, 庞涛, 孙鹏帅, 等. 基于激光吸收光谱技术的甲烷碳同位素测量及其成因类型分析[J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1211001.
- [45] CUI Xiaojuan, CHEN Weidong, SIGRIST M W, et al. Analysis of the stable isotope ratios ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ , and D/H) in glacier water by laser spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92 (6): 4512-4517.
- [46] GU Xiaoqin, PANG Hongxi, LI Yaju, et al. Study on calibration method for atmospheric water vapor stable isotopes observed by cavity ring-down spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(6): 1700-1705.  
顾小琴, 庞洪喜, 李亚举, 等. 光腔衰荡光谱技术测定大气水汽稳定同位素校正方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(6): 1700-1705.

## Stable Gaseous Isotope Measurement Method Based on Highly Sensitive Laser Absorption Spectroscopy and Its Applications (Invited)

ZHANG Zhirong<sup>1,2,3,4</sup>, XIA Hua<sup>1</sup>, SUN Pengshuai<sup>1</sup>, YU Runqing<sup>1,3</sup>, YANG Xi<sup>1,3</sup>, LIN Yuqing<sup>1</sup>,  
WU Bian<sup>1</sup>, PANG Tao<sup>1</sup>, GUO Qiang<sup>1</sup>, LI Zhe<sup>5</sup>, LIU Xu<sup>6</sup>, CAI Yongjun<sup>7</sup>,  
SIGRIST Markus W<sup>8</sup>, CALSHAW Brain<sup>9</sup>, SHU Chimin<sup>10</sup>

(1 *Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

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

(3 *School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(4 *Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, National University of Defense Technology, Hefei 230026, China*)

(5 *College of Physics and Materials Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230601, China*)

(6 *School of Electronic and Electrical Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China*)

(7 *PipeChina General Academy of Science & Technology, Langfang 065000, China*)

(8 *Institute for Quantum Electronics, ETH Zurich, Zurich CH-8093, Switzerland*)

(9 *Department of Electrical and Electronics Engineering, University of Strathclyde, Glasgow G11XW, United Kingdom*)

(10 *Graduate School of Engineering Science and Technology, Yunlin University of Science and Technology, Yunlin 64002, China*)



**Abstract:** Stable isotope technology has been widely used in geochemistry, geophysics, agriculture, biology, clinical medicine and ecological environment science. It is very important for the study of atmosphere, soil, water quality and health to realize the accurate measurement of gas isotope abundance. At present, isotope abundance is measured and analyzed mostly by Isotope Ratio Mass Spectrometers. It is a relatively large, expensive and complex pre-processing, which is not conducive to real-time measurement of isotope abundance in the field. With the development of laser technology, the output wavelength can cover more and more wide bands, and the performance is more better. Many kinds of gases can be detected by laser absorption spectroscopy, and the detection sensitivity is further improved. This makes it possible to measure isotopic gases, which have attracted more and more attention and become one of the hot spots of laser spectroscopy. Compared with the traditional stable isotope analysis instruments, the isotope analysis technology based on laser absorption spectroscopy, as a relatively new isotope abundance measurement method, has the advantages of high selectivity, high accuracy, small volume, real-time online monitoring concentration and abundance, etc. So, the gas isotope analysis system based on laser absorption spectroscopy technology has important application value in environmental monitoring, ecosystem research, pollution tracing and tracing because of its miniaturization, fast response and real-time online measurement. Taking Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), Integrated Cavity Absorption Spectroscopy (ICOS) and Cavity Ring-Down Absorption spectroscopy (CRDS) as examples, the basic principle, spectrum line selection, system structure and some test results are described in this paper. Under the control of the PID system of temperature and pressure, the temperature control error is 0.003 °C, and the pressure control error is 0.03mbar, which can meet the requirements of temperature and pressure control during the measurement of isotope gas. The  $^{13}\text{C}$  measurement accuracy of atmospheric  $\text{CO}_2$  is 0.3‰, the  $^{13}\text{CH}_4$  measurement accuracy of coalbed methane is 1.25‰, the  $^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  and D measurement accuracy of glacial  $\text{H}_2\text{O}$  are 0.3‰, 0.2‰ and 0.5‰, respectively. And also, the “gold standard” for  $^{13}\text{CO}_2$  of detecting helicobacter pylori infection is also introduced. The feasibility and reliability of laser absorption spectroscopy in isotope measurement are verified. And it is also fully demonstrated that the measurement method based on laser absorption spectroscopy has a very good technical advantage. TDLAS, ICOS and CRDS have become the best choice for the high-sensitivity detection of trace gases and isotope gases. The three technologies have their characteristics: TDLAS technology has the simplest structure, but its cavity volume is large and requires the largest gas samples. The system structure of ICOS technology is relatively simple, but the technology is based on absorption intensity measurement technology, limited by laser intensity noise and frequency drift, which is also a major problem in applying ICOS technology in high sensitivity detection. Therefore, the signal-to-noise ratio and measurement accuracy of ICOS technology is slightly lower than that of CRDS technology. The structure of CRDS technology is relatively complex, and the conditions are relatively harsh, but it can achieve the absorption optical path that the above two technologies cannot reach, so it has the best sensitivity and measurement limits. Based on the above advantages and practical feasibility, laser absorption spectral isotope analysis system will be more and more applied to various fields. And the related system research still has a long way to go. At the same time, laser absorption spectroscopy is also faced with many shortcomings, such as: in these measurements, it is also necessary to consider the error sources such as the concentration dependence of the instrument and the time drift. A certain correction frequency should be set for periodic correction to eliminate the influence of the instrument drift, and the measurement results with accuracy and accuracy meeting the research needs should be obtained through appropriate correction strategies.

**Key words:** Gas isotope; Tunable diode laser absorption spectroscopy; Integrated cavity output spectroscopy; Cavity ring-down absorption spectroscopy

**OCIS Codes:** 300.6270; 130.6010; 280.4788