

$\delta^{13}\text{CO}_2$ 值傅里叶变换红外光谱检测标准尺度校准方法

李相贤¹, 罗桂山², 徐亮¹, 高闽光¹, 童晶晶¹, 魏秀丽¹, 刘娜¹

(1. 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;
2. 海军驻上海 704 所军事代表室, 上海 200120)

摘要: 为了提高 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的 FTIR 检测准确度, 保证不同检测系统检测数据之间的兼容性, 需要对测量值进行标准气体校准。首先研究了 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的标准气体校准方法, 重点研究了浓度直接校准法和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校准法的校准过程, 在此基础上对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的 FTIR 测量值进行了校准修正。校准修正结果表明: 校准后 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的测量准确度有明显提高, 浓度直接校准法和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校准法的准确度分别提高 5.5 和 6.4 倍。该研究有助于提高 FTIR 技术的检测准确度和不同系统之间检测值的兼容性。

关键词: 碳同位素比值; 标准尺度校准; 傅里叶变换红外光谱

中图分类号: O433.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2015)10-2959-06

Standard scale calibration methods for $\delta^{13}\text{CO}_2$ value measurements based on Fourier Transform Infrared spectroscopy

Li Xiangxian¹, Luo Guishan², Xu Liang¹, Gao Minguang¹, Tong Jingjing¹, Wei Xiuli¹, Liu Na¹

(1. Key Lab of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Garison Representative of Naval Shanghai 704 Research Institute, Shanghai 200120, China)

Abstract: Calibration to standard reference gas scale is necessary to improve the accuracy of the measurements, and ensure the compatibility of measurement values between different instruments for $\delta^{13}\text{CO}_2$ value based on Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy. Firstly, the calibration methods were put forward, the absolute calibration and empirical calibration methods were studied in detail. On the basis of these researches, the $\delta^{13}\text{CO}_2$ values were calibrated to standard reference gas scale. The calibration results show that measurements accuracy has been improved greatly, compared with measurement results of no calibration. The accuracy for absolute calibration and empirical calibration methods are improved 5.5 and 6.4 times respectively. The study is benefit to improve the accuracy of FTIR measurements and the compatibility between different instruments.

Key words: carbon isotope ratio; standard scale calibration; Fourier Transform Infrared spectroscopy

收稿日期: 2015-02-10; 修订日期: 2015-03-15

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2013YQ22064302); 国家自然科学基金(41305020, 41105022); “十二五”农村领域国家科技计划(2012BAJ24B02-5)

作者简介: 李相贤(1983-), 男, 助理研究员, 博士, 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方面的研究。

Email: lixx@aiofm.ac.cn

0 引言

近年来, FTIR 技术在大气环境监测领域得到了广泛的应用^[1-2]。基于 FTIR 技术的定量反演以 HITRAN 数据库中的分子谱线吸收系数为参考基础, 与标准气体标称值之间存在差异, 另外, 实际测量中 FTIR 反演值还受到光谱仪系统误差, 以及温度、气压变化等因素的影响, 致使 FTIR 反演值与标准气体标称值之间存在一定的偏差^[3], 限制了 FTIR 技术在大气本底变化等高准确度检测领域的应用。文中主要研究 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的标准尺度校正方法, 以提高 FTIR 测量准确度, 为 FTIR 技术在大气本底变化等检测领域的应用提供理论支撑。

1 光谱定量分析

FTIR 光谱定量分析首先借助 HITRAN 数据库中提供的待测气体标准吸收系数, 然后通过匹配气体温度、压强等环境参数和光程、分辨率等仪器参数计算出校准透过率光谱。将校准光谱与实测光谱进行多次迭代运算, 直至优值函数最小, 从而得到 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 气体以及 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素分子的浓度信息, 对于同位素分子的定量反演, 利用两种同位素分子的浓度信息再按照同位素比值的定义公式计算 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值。

2 标准气体校准方法

2.1 标准气体的选择

在相同条件下, 利用中国科学院南京土壤所的 ThermoFinnigan MAT-253 同位素质谱仪和气相色谱仪分别对标准气体中的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值和 CO_2 浓度值进行测量, 并作为标准气体的标称值。标定结果见表 1 ($1\text{ppm}=10^{-6}$)。

表 1 标准气体中 CO_2 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 标称值

Tab.1 Calibrated CO_2 mole fractions and $\delta^{13}\text{CO}_2$ values for standard reference gases

Standard gases	CO_2	$\delta^{13}\text{CO}_2$
No.1	446 ppm	-26.611‰
No.2	392.7 ppm	-6.543‰
No.2	551 ppm	-27.001‰
No.4	346.3 ppm	-24.288‰
No.5	499 ppm	-24.683‰

2.2 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值校准尺度校正方法研究

X.F.Wen 等^[4]研究了 4 种基于红外光谱检测同位素比值的通用校正方法, 文中主要研究基于 FTIR 技术检测碳同位素比值的标准尺度校正方法。为方便讨论, 先做如下定义 C 为摩尔浓度, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$; χ 为摩尔分数浓度, 单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ppm); X 为同位素分子在自然界中的百分比含量, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为同位素分子比。

FTIR 方法检测碳同位素比值的参考标准是 HITRAN 数据库中各同位素分子的吸收系数, HITRAN 中同位素分子线强以各同位素分子在自然界中的百分比含量为参考基础。假设某一同位素分子的实际摩尔分数浓度为 χ_{iso} , 其在自然界中的百分比含量为 X_{iso} , 则 FTIR 技术所测得该同位素分子的摩尔分数浓度 χ'_{iso} 可表示为:

$$\chi'_{\text{iso}} = \frac{\chi_{\text{iso}}}{X_{\text{iso}}} \quad (1)$$

表 2 中给出了 CO_2 气体中主要同位素分子在自然界中的百分比含量 X_{iso} ^[5]。结合公式(1), $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值可以根据标号为 636 和 626 两种同位素分子的实际摩尔分数 χ_{636} 和 χ_{626} , 以及它们在自然界中的百分含量比做如下计算:

$$\delta^{13}\text{CO}_2 = \frac{\chi'_{636}}{\chi'_{626}} - 1 = \frac{\chi_{636}/X_{636}}{\chi_{626}/X_{626}} - 1 \quad (2)$$

式中: $\frac{\chi_{636}}{\chi_{626}}$ 等价于待测气体的碳同位素比 $^{13}\text{R}_{\text{sample}}$;

$\frac{X_{636}}{X_{626}}$ 等价于标准参考物质 V-PDB 的碳同位素比

$^{13}\text{R}_{\text{V-PDB}}$ 。

表 2 HITRAN 中各同位素分子的自然界含量

Tab.2 HITRAN isotope natural abundances

Isotopologue	Notation	Abundance Xiso
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	626	0.984 20
$^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	636	0.011 06
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$	628	0.003 947 1
$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$	627	0.000 734

由第 1 节可知, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的定量反演结果同时依赖于 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 两种同位素分子浓度。 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值校正的本质是将基于 HITRAN 数据库为参考基础的测量值校正到标准气体尺度上, 可以归结为: 按照标准气体尺度同时对 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 两种同位素分子的

摩尔分数检测值进行校准修正。

Griffith 等人^[6-7]通过长期观测实验研究了单一组分的标准气体校准规律,其表达式为:

$$\chi_{\text{meas}} = a\chi_{\text{ref}} + b \quad (3)$$

对于单一同位素分子的标准尺度校正,可以根据公式(3)的规律进行校准修正,即:

$$\begin{aligned} \chi'_{636, \text{meas}} &= a_{636}\chi'_{636, \text{ref}} + b_{636} \\ \chi'_{626, \text{meas}} &= a_{626}\chi'_{626, \text{ref}} + b_{626} \end{aligned} \quad (4)$$

则公式(2)可以改写为:

$$\delta^{13}\text{CO}_{2, \text{meas}} = \frac{\chi'_{636, \text{meas}}}{\chi'_{626, \text{meas}}} - 1 = \frac{a_{636}\chi'_{636, \text{ref}} + b_{636}}{a_{626}\chi'_{626, \text{ref}} + b_{626}} - 1 \quad (5)$$

公式(5)可以变形为:

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{\text{meas}} &= \frac{a_{636}\chi'_{626, \text{ref}}}{a_{626}\chi'_{626, \text{ref}} + b_{626}} \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}} + \\ &\quad \frac{(a_{636} - a_{626})\chi'_{626, \text{ref}} + b_{636} - b_{626}}{a_{626}\chi'_{626, \text{ref}} + b_{626}} \end{aligned} \quad (6)$$

如果截距 b_{636} 和 b_{626} 均为 0, 即对于 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 的线性回归截距均为 0, 则公式(6)可以简化为:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}} = \varphi \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}} + (\varphi - 1) \quad (7)$$

其中: $\varphi = \frac{a_{636}}{a_{626}}$ (8)

此时, FTIR 检测值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$ 与标准气体标称值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$ 之间为线性相关, 且仅与两种同位素分子的线性回归斜率 a_{636} 和 a_{626} 有关。

当线性回归截距 b_{636} 和 b_{626} 不为 0 时, 则公式(6)可变形为:

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{\text{meas}} &= \varphi \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}} + (\varphi - 1) + \frac{b_{636} - \varphi(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}) \cdot b_{626}}{\chi'_{626, \text{meas}}} = \\ &\quad \varphi \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}} + (\varphi - 1) + \frac{\beta}{\chi'_{626, \text{meas}}} \end{aligned} \quad (9)$$

其中, $\beta = b_{636} - \varphi(1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}) \cdot b_{626}$ (10)

此时, $\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$ 之间为非线性相关, 且依赖于 CO_2 浓度的变化。

根据上述分析, 结合校正过程, 文中研究了两种

$\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的标准尺度校正方法。

2.2.1 浓度直接校正法

浓度直接校准法的校正过程是: 首先, 根据公式(4)对 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 两种同位素分子浓度分别校正, 然后再结合公式(5)计算 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值。该方法校正的前提是必须精确测量标准气体中两种同位素分子的摩尔分数浓度 χ_{626} 和 χ_{636} 。实验中, 分别利用同位素质谱仪和气相色谱仪测量了标准气体的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值和 CO_2 摩尔分数浓度值。通过如下计算, 可求得标准气体中的 χ_{626} 和 χ_{636} 标称值。

CO_2 总的摩尔分数可以表示为:

$$\begin{aligned} \chi_{\text{CO}_2} &= \chi_{626} + \chi_{636} + f \cdot \chi_{\text{CO}_2} = \\ &\quad \chi'_{626} X_{626} + \chi'_{636} X_{636} + f \cdot \chi_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (11)$$

式中: f 为除 626 和 636 同位素分子之外的所有同位素分子所占的百分比含量之和。 $f = 0.00474$ 。

根据公式(2)中 δ 的定义可以得到:

$$\chi'_{636} = (1 + \delta^{13}\text{C}) \chi'_{626} \quad (12)$$

则公式(11)可以改写成:

$$\chi_{\text{CO}_2} = \chi'_{626} [X_{626} + (1 + \delta^{13}\text{C}) X_{636}] + f \cdot \chi_{\text{CO}_2} \quad (13)$$

由公式(12)和(13)可得:

$$\begin{aligned} \chi'_{626} &= (1 - f) \chi_{\text{CO}_2} / [X_{626} + (1 + \delta^{13}\text{C}) X_{636}] \\ \chi'_{636} &= (1 - f) (1 + \delta^{13}\text{C}) \chi_{\text{CO}_2} / [X_{626} + (1 + \delta^{13}\text{C}) X_{636}] \end{aligned} \quad (14)$$

按照公式(14)求得标准气体中两种同位素分子的标称值 $\chi'_{626, \text{ref}}$ 和 $\chi'_{636, \text{ref}}$ 并列于表 3 中, 表中同时列出了标准气体中 CO_2 碳同位素比值的标称值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$, 连续 30 组测量得到的 FTIR 实测摩尔分数浓度的平均值 $\chi'_{626, \text{meas}}$ 和 $\chi'_{636, \text{meas}}$, 以及实测 $\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$ 值的平均值。

分别对表 3 中 636 和 626 同位素分子的标称值与实测平均值做线性回归, 如图 1 所示。表 4 给出了两种同位素分子线性回归的斜率、截距及决定系数

表 3 标气中 $^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素分子和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的标称值和测量平均值

Tab.3 Calibrated and measurement mean values of $^{12}\text{CO}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ isotopes and $\delta^{13}\text{CO}_2$ values for standard reference gases

Standard gases	$\chi'_{626, \text{ref}}$	$\chi'_{636, \text{ref}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$	$\chi'_{626, \text{meas}}$	$\chi'_{636, \text{meas}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$	STD of $\delta^{13}\text{C}$
No.1	446.132 ppm	434.260 ppm	-26.611‰	447.570 ppm	433.195 ppm	-32.118‰	-5.507
No.2	392.729 ppm	390.159 ppm	-6.543‰	393.346 ppm	389.379 ppm	-10.085‰	-3.542
No.2	551.165 ppm	536.283 ppm	-27.001‰	552.253 ppm	535.559 ppm	-30.229‰	-3.228
No.4	346.39 ppm	337.980 ppm	-24.288‰	345.162 ppm	336.537 ppm	-24.988‰	-0.700
No.5	499.137 ppm	486.817 ppm	-24.683‰	498.497 ppm	484.583 ppm	-27.912‰	-3.229

R^2 , 由表中数据可见, 同位素分子摩尔分数标称浓度值与实测值线性回归的斜率接近 1, 且存在较小的非零截距。利用表 4 中的 a_{626} 、 a_{636} 、 b_{626} 和 b_{636} 值, 结合公式(5)即可对 FTIR 检测 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值进行标准气体校准修正。

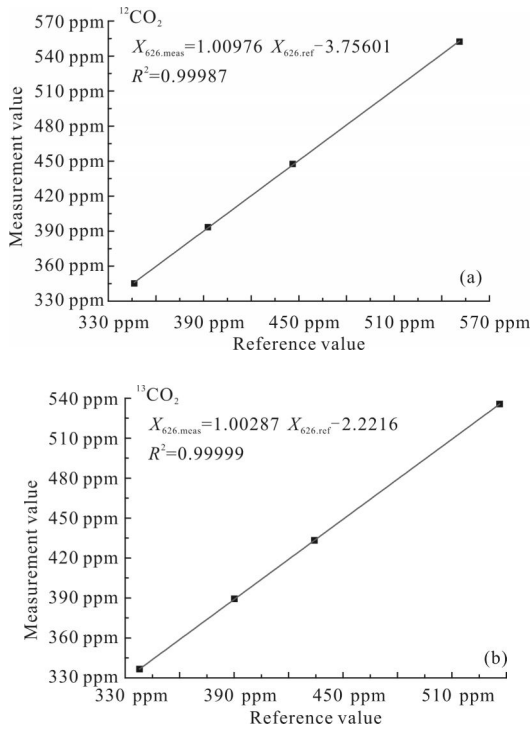


图 1 标气中 626 和 636 分子的 FTIR 实测值与标称值线性拟合直线

Fig.1 Linear regression between FTIR measurement values and calibrated values of 626 and 636 isotopes

表 4 同位素分子实测值与标称值线性回归参数

Tab.4 Parameters of linear regression between FTIR measurement values and calibrated values of isotopes

Isotopologue	Slope a (STD)	Intercept b (STD)	R^2
$^{12}\text{CO}_2$ (ppm)	1.009 76(0.006 58)	-3.756 01(2.897 94)	0.999 99
$^{13}\text{CO}_2$ (ppm)	1.002 87(0.001 88)	-2.221 6(0.809 36)	0.999 87

2.2.2 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校正法

由公式(9)可知, 碳同位素比值的标准气体校准同时依赖于 φ 和 β , 其中 φ 为同位素比值标准气体校准的修正系数, β 表征了同位素比值依赖于 CO_2 摩尔分数浓度的变化关系, 参考文献 [6] 和 [7] 中通过实验证明了该变化关系近似为线性关系。

$\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$ 与 CO_2 摩尔分数倒数之间的相关关系 β ,

可以通过实验得到。利用图 2 的实验装置, 则可以通过改变质量流量计 1 和质量流量计 2 的流量比例来控制进入样品池内气体的 CO_2 浓度。同位素质谱仪测得被 CO_2 吸收剂吸收后的标准气体中 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值是恒定的。

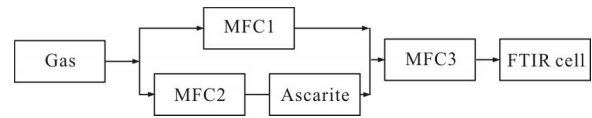


图 2 CO_2 气体吸收装置简图

Fig.2 Schematic diagram of setup for absorption of CO_2

利用图 2 中装置对 3# 标气进行了实际测量, 图 3 给出了 FTIR 测量值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$ 与实测 626 同位素分子摩尔分数浓度值倒数之间的线性拟合关系。626 同位素分子摩尔分数浓度分布范围为 253~551 ppm, 每个 CO_2 浓度设置下连续测量 5 组数据, 取平均值作为 626 同位素分子浓度的实际测量值, 纵坐标为利用 FTIR 系统实际测量的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{meas}}$ 值。由图 3 可以得到公式(9)中的 $\beta=-1\ 189.7\text{‰ppm}$ 。

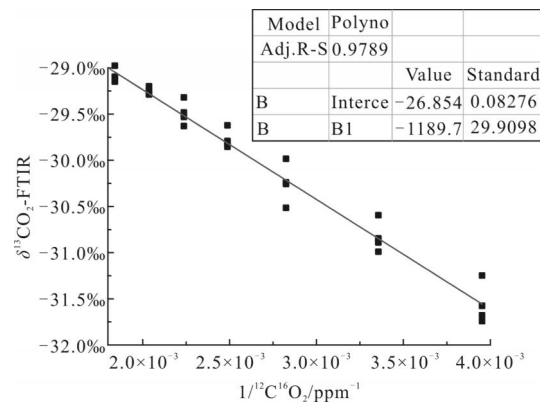


图 3 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量值与 626 同位素分子摩尔分数浓度实测值倒数之间的线性拟合关系

Fig.3 Dependence of measurement $\delta^{13}\text{CO}_2$ value on $1/^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

按照公式(9)对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量值进行标准尺度校准, 除了得到 β 值以外, 还要明确 φ 值的大小。图 4 给出了 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 标称值与 FTIR 系统实际测量值之间的线性拟合关系, 纵坐标为 1#~4# 标气的 FTIR 测量值, 每组标气连续测量 5 次。图 4 中得到的线性拟合系数即 $\varphi=0.999\ 61$ 。将上述得到的 β 及 φ 值带入公式(9)即可对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量值进行标准气体校准。

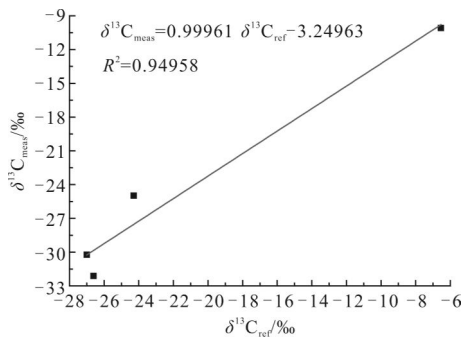


图 4 1#~4# 标气的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量值与标称值之间的线性拟合关系
Fig.4 Dependence of measurement $\delta^{13}\text{CO}_2$ value on calibrated $\delta^{13}\text{CO}_2$ value for 1#-4# standard reference gases

2.3 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值校准对比

为了验证两种同位素分子校正方法对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值测量准确度的影响,分别采用两种方法对 5# 标气实测数据进行校准修正。

图 5 给出了利用浓度直接校准法对 5# 标气进行校正前后 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的残差值(检测值与标称值之差)分布,由图可见,校正之后的测量结果更为接近标准气体标称值, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的系统误差由 -3.229 变为 0.584 ,检测准确度得到明显提高。需要注意的是,利用同位素分子浓度直接校正法对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值进行校准修正时,5# 标准气体中的 636 和 626 同位素分子浓度必须在前四组标准气体的 636 和 626 同位素分子浓度范围之内。

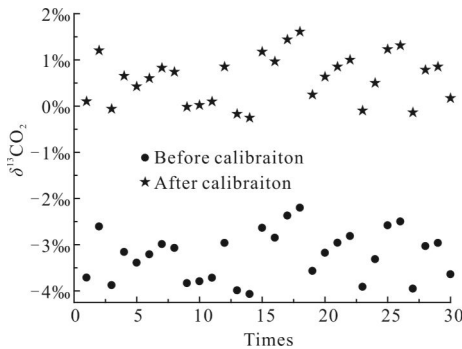


图 5 浓度直接校准法对 5# 标气校准前后的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 残差值(检测值-标称值)
Fig.5 Residual values before and after calibration with absolute calibration method of No.5 standard reference gas

图 6 给出了利用 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校正法求得的 β 及值对 5# 标气进行校准前后 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的残差值(检测值与标称值之差)分布,由图可见,校正之后的测量结果更为接近标准气体标称值, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的系统误差

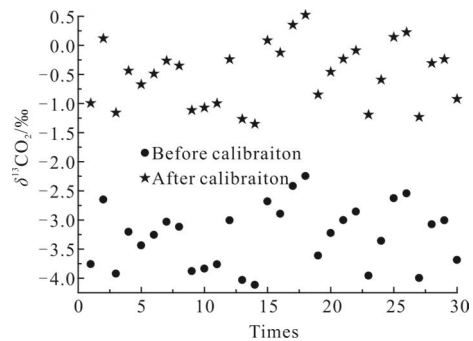


图 6 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校正法对 5# 标气校准前后的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 残差值(检测值-标称值)
Fig.6 Residual values before and after calibration with empirical calibration method of No.5 standard reference gas

由 -3.229 变为 -0.507 ,检测准确度得到明显提高。

表 5 对两种校正方法进行了对比分析,对比较正前后的测量值系统误差可见,利用同位素分子浓度直接校正法和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校正法校准修正后的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值检测准确度分别提高 5.5 和 6.4 倍。同位素分子浓度直接校正法需要精确计算待测气体中 636 和 626 同位素分子的标称值;而 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值经验校正法则不需要精确计算待测气体中 636 和 626 同位素分子的标称值,避免了过程误差的影响。

表 5 两种校正方法对 5# 标气的校准修正对比

Tab.5 Comparison on calibration to 5# standard reference gas using two calibration methods

$\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$ of No.5	Mean of $\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$ -FTIR	STD of $\delta^{13}\text{C}_{\text{ref}}$ -FTIR	STD of $\delta^{13}\text{C}_{\text{cal}}$	
			Absolute calibration	Empirical calibration
-24.683‰	-27.912	-3.229‰	0.584	-0.507
	$(0.535)\text{‰}$		$(0.534)\text{‰}$	$(0.536)\text{‰}$

3 结论

文中在探讨 FTIR 光谱定量分析的基础上,研究了两种 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的标准尺度校正方法,利用两种方法分别对 5# 标气的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值进行了校准修正,校正结果对比表明,两种方法对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值检测准确度提高倍数分别为 5.5 和 6.4 倍。文中研究对于提高 FTIR 检测准确度,拓展 FTIR 技术在大气本底等高准确度需求领域的应用具有重要意义。

参考文献:

- [1] Hu Lanping, Li Yan, Zhang Lin, et al. Advanced development of remote sensing FTIR in air environment monitoring [J]. *Spectroscopy and Spectroscopy Analysis*, 2006, 26(10): 1863–1867. (in Chinese)
胡兰萍, 李燕, 张琳, 等. 遥感 FTIR 在大气环境监测中的新进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(10): 1863–1867.
- [2] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, et al. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air [J]. *Anal Chem*, 2000, 72: 206–215.
- [3] Smith T E L, Wooster M J, Tattaris M, et al. Absolute accuracy and sensitivity analysis of OP-FTIR retrievals of CO₂, CH₄ and CO over concentrations representative of “clean air” and “polluted plumes” [J]. *Atmos Meas Tech*, 2011, 4(1): 97–116.
- [4] Wen X F, Meng Y, Zhang X Y, et al. Evaluating calibration strategies for isotope ratio infrared spectroscopy for atmospheric ¹³CO₂/¹²CO₂ measurement [J]. *Atmos Meas Tech*, 2013, 6: 1491–1501.
- [5] Rothman L S, Barbe I E, Benner A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Quant Spectrosc Ra*, 2005, 96: 139–204.
- [6] Griffith D W T. The UoW FTIR trace gas analyser: comparison with LoFlo, AGAGE and tank measurements at Cape Grim and GASLAB [C]//Baseline atmospheric program 2007–2008, 2008.
- [7] Hammer S, Griffith D W T, Konrad G, et al. Assessment of a multi-species in situ FTIR for precise atmospheric greenhouse gas observations[J]. *Atmos Meas Tech*, 2013, 6: 1153–1170.