

温室气体及碳同位素比值傅里叶变换红外光谱分析的 温度依赖关系研究

李相贤¹, 王振², 徐亮¹, 高闽光¹, 童晶晶¹, 冯明春¹, 刘建国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. 金乡县人民医院心内科, 山东 金乡 272200)

摘要: 为了研究温度变化对温室气体及碳同位素比值光谱定量分析的影响, 首先从理论上分析得出温室气体浓度及 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的定量反演主要取决于吸收系数, 并研究了吸收系数的计算方法。其次结合 HITRAN 数据库, 研究了温度对线强、展宽以及吸收系数的影响规律, 结果表明: 压强为 1 atm (1 atm = 1.013×10^5 Pa) 恒定条件下, 温度变化时, 吸收系数受线强变化的影响强于受展宽变化的影响。最后通过实验验证了温室气体和碳同位素比值傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 反演的温度依赖关系, 其中碳同位素比值受温度变化影响幅度最大, 单位温度变化对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的影响为 14.37‰。文中结果为高精度温室气体及碳同位素比值红外光谱监测装置中的温度监控系统设计提供了理论依据。

关键词: 吸收系数; 碳同位素比值; 温室气体; 傅里叶变换红外光谱; 气体温度
中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)04-1178-08

Study on temperature dependence of the greenhouse gases and carbon isotope ratio spectral analysis

Li Xiangxian¹, Wang Zhen², Xu Liang¹, Gao Minguang¹, Tong Jingjing¹, Feng Mingchun¹, Liu Jianguo¹

- (1. Key Lab of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Department of Cardiology, The People's Hospital of Jinxiang, Jinxiang 272200, China)

Abstract: To study the influence of temperature change on the spectrum quantitative analysis of greenhouse gases and carbon isotope ratio, at first, the view that the quantitative analysis of greenhouse gases and $\delta^{13}\text{CO}_2$ value was mainly determined by the absorption coefficient was analyzed theoretically, and the calculation method of the absorption coefficient was also studied. Then referring to the HITRAN database, the temperature dependence of line intensity, FWHM and absorption coefficient were studied, the results show that the effect of line intensity is stronger than the FWHM on the absorption coefficient when the pressure is constant at 1 atm while the temperature changes. At last, the temperature dependence of greenhouse gases and carbon isotope ratio quantitative analysis based on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method was confirmed through a series of experiment, and these experiments also present that the variation of carbon isotope is more serious than the greenhouse gases variation when the temperature

收稿日期: 2014-08-11; 修订日期: 2014-09-15

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

作者简介: 李相贤(1983-), 男, 助理研究员, 主要从事用于大气环境监测的傅里叶变换红外光谱技术方面的研究。Email: lixx@aiofm.ac.cn

changes, the $\delta^{13}\text{CO}_2$ value will change 14.37‰ while the temperature changes 1 °C. This study is the theoretical basis for the design of the temperature monitoring and controlling system of greenhouse gases and carbon isotope ratio monitoring instrument based on FTIR with high-precision.

Key words: absorption coefficient; carbon isotope ratio; greenhouse gases;

Fourier transform infrared spectroscopy; gas temperature

0 引言

FTIR 方法进行气体分析的理论基础是:不同气体分子发生能级跃迁所需的能量与特定波长的光辐射能量相对应,表现为不同气体分子或相同气体分子的不同同位素分子对红外辐射的吸收具有选择性,其外在表征是气体的红外吸收具有特征性。气体的红外吸收特性受多种因素的影响,其中,温度变化是影响气体分析的重要因素。云玉新^[1]、陈舟^[2]等详细分析了温度变化对气体吸收线强和谱线展宽的影响,研究表明,对于乙炔分子的 1 520 nm 谱线,当温度由 246 K 上升到 346 K 时,峰值吸收系数和全谱线宽分别减少 15%和 20%。但有关温度变化和光谱反演结果之间的定量关系见诸甚少。因此,为了满足大气温室气体及碳同位素比值年际变化测量的需求(WMO-GAW 监测精度要求:对于 CO_2 , 0.1 ppm; 对于 CH_4 , 2 ppb; 对于 N_2O , 0.1ppb; 对于 CO , 2 ppb; 对于 $\delta^{13}\text{CO}_2$, 0.01‰^[3]), 研究温室气体及碳同位素比值红外光谱分析的温度依赖关系有重要意义。

文中从气体浓度定量反演算法出发,得出温室气体及碳同位素比值红外光谱定量分析主要取决于谱线吸收系数的变化,在分析吸收系数计算方法的基础上,研究了吸收系数的温度依赖关系,通过实验,验证了温室气体及碳同位素比值定量反演受到气体温度变化的影响,其中碳同位素比值受温度影响变化幅度最大。这些研究结果对于高精度温室气体及碳同位素比值红外光谱监测装置的工程设计具有理论参考价值,是高精度监测装置中温度监控系统设计的理论基础。

1 理论基础

1.1 气体浓度定量反演算法

FTIR 技术反演温室气体浓度及碳同位素比值的理论基础是 Lambert-Beer 定律:

$$I(\nu)=I_0(\nu)\exp[-k(\nu)\cdot C\cdot L] \quad (1)$$

式中: $I(\nu)$ 为透射光强; $I_0(\nu)$ 为入射光强; L 为气体吸收光程; C 为吸收气体浓度; $k(\nu)$ 为气体分子吸收系数。

分析气体浓度所采用的定量反演算法为基于数值计算的非线性最小二乘算法^[4]。对于要分析的某一气体组分,任一选定波数上的透过率是邻近所有 N 条谱线的吸收效应叠加的结果。首先,借助 HITRAN^[5]数据库中提供的气体吸收谱线参数,由逐线积分方法^[6]按照下式计算中心频率 ν 处,频率内 $\Delta\nu$, 经过光程 L 后的平均透过率函数 $\tau(\nu)$:

$$\tau(\nu)=\frac{1}{\Delta\nu}\int_{\Delta\nu}\{\exp[-\sum_{i=1}^N k_i(\nu)\cdot C\cdot L]\}d\nu \quad (2)$$

式中: $k_i(\nu)$ 为第 i 条谱线在波数 ν 处的气体分子吸收系数。由此得到单一组分、单一均匀介质、处于热力学平衡状态下的透过率谱,对于多组分计算,则先逐一计算每种组分各自的透过率,然后将所有透过率叠加到一起。

其次,设定初始浓度信息,将校准透过率光谱与实测透过率光谱进行迭代拟合,至到两者残差达到最小,从而得到实测气体浓度的最优解。这是一个通过使优值函数 $\chi^2(\alpha)$ 最小化寻求最优浓度参数的过程。

$$\chi^2(\alpha)=\sum_{j=1}^N [\tau_j-\tau_c(\nu_j, \alpha)]^2 \quad (3)$$

式中: τ_j 为测量透过率光谱; $\tau_c(\nu_j, \alpha)$ 为校准透过率光谱, j 对应数字透过率光谱 τ 中的 N 个数据点,参数 α 包括各条谱线的位置 ν_0 、谱线强度 S 、线型 $g(\nu-\nu_0)$ 和展宽 γ 。

对于碳同位素比值定量分析,在反演过程中将 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 视为两种独立的分子对待,同样按照上述过程得到两种同位素分子浓度后,根据同位素比值的定义^[7]进行计算。

1.2 气体分子吸收系数的计算

由以上分析知,傅里叶变换红外光谱定量分析

主要取决于谱线吸收系数的变化。气体分子吸收系数用来表征其红外吸收特性。在气体分子吸收系数计算中,有四个决定因子,即谱线的位置、谱线的强度、谱线的半高宽和谱线线型。

1.2.1 吸收谱线强度

根据分子振-转能级跃迁理论,分子光谱线强 S 可以用下式表示^[8]:

$$S_{\eta\dot{\eta}}(T_{\text{ref}}) = \frac{h\nu_{\eta\dot{\eta}} \cdot n_{\eta}}{cN} \left(1 - \frac{g_{\dot{\eta}} n_{\dot{\eta}}}{g_{\eta} n_{\eta}}\right) B_{\eta\dot{\eta}} \quad (4)$$

式中: η 为低能态能级; $\dot{\eta}$ 为高能态能级; $\nu_{\eta\dot{\eta}}$ 为吸收线频率; $B_{\eta\dot{\eta}}$ 为吸收的爱因斯坦跃迁几率; n_{η} 为处于低能态的粒子数; $n_{\dot{\eta}}$ 为处于高能态的粒子数; g_{η} 为低能态统计权重; $g_{\dot{\eta}}$ 为高能态统计权重; N 为分子数密度。结合量子力学可以得到:

$$S_{\eta\dot{\eta}}(T) = S_{\eta\dot{\eta}}(T_{\text{ref}}) \cdot \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \cdot \frac{\exp(-c_2 E_{\eta}/T)}{\exp(-c_2 E_{\dot{\eta}}/T_{\text{ref}})} \cdot \frac{1 - \exp(-c_2 \nu_{\eta\dot{\eta}}/T)}{1 - \exp(-c_2 \nu_{\eta\dot{\eta}}/T_{\text{ref}})} \quad (5)$$

式中: c_2 为第二辐射常数; η 为低能态能级; $\dot{\eta}$ 为高能态能级; $\nu_{\eta\dot{\eta}}$ 为吸收线频率; E_{η} 为吸收线低能态能量; T 为绝对温度; $Q(T)$ 为总配分函数。HITRAN 数据库中所提供的线强为 $T_{\text{ref}}=296\text{ K}$ 、气压 $P_{\text{ref}}=1\text{ atm}$ 下的参考值。HITRAN 数据库中提供了除总配分函数外的所有其他参数,而总配分函数可以由温度的多项式拟合得到:

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (6)$$

式中:系数 a 、 b 、 c 和 d 可由非线性极小化算法计算得到,这些系数对于不同分子、同一分子的不同同位素分子以及不同温度区间情况下都是不相同的。HITRAN 数据库中给出了 $T_{\text{ref}}=296\text{ K}$ 、气压 $P_{\text{ref}}=1\text{ atm}$ 下的各类分子及其同位素分子的总配分函数 $Q(T_{\text{ref}})$ 。线强 $S_{\eta\dot{\eta}}(T)$ 可以结合公式(5)和(6)计算得到,也可以用 HITRAN 数据库的光谱分析软件 HAWKS 得到。

1.2.2 吸收谱线线型和展宽

线型函数 $g(\nu-\nu_0)$ 能够反映吸收系数随频率的变化也就是谱线展宽。温度不但影响分子谱线的吸收线强,也影响分子吸收谱线的展宽。一般而言,气体主要的谱线展宽线型有三种,即 Lorentz 线型(压力展宽)、Gauss 线型(多普勒展宽)和 Voigt 线型,Lorentz

线型是由于粒子之间相互碰撞而引起的,不仅和压强有关,还与分子的碰撞截面有关,Gauss 线型主要是由于分子热运动引起的,只依赖于温度 T 。在常温测量情况下,实际分子线型为 Voigt 线型,表现为 Lorentz 线型和 Gauss 线型的混合型。Voigt 线型可以表示为^[9]:

$$g_{\nu}(\nu-\nu_0) = \frac{2}{\Delta\gamma_G} \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{a}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (\omega - y)^2} \quad (7)$$

式中: a 表明了 Gauss 线型和 Lorentz 线型之间的关系:

$$\begin{aligned} \text{式(7)中, } a &= \frac{\sqrt{\ln 2} \Delta\gamma_L}{\Delta\gamma_G} \\ \omega &= \frac{2\sqrt{\ln 2} (\nu-\nu_0)}{\Delta\gamma_G} \\ y &= \frac{2\sqrt{\ln 2} \Delta\gamma_L}{\Delta\gamma_G} \end{aligned} \quad (8)$$

其中, $\Delta\gamma_G$ 为 Gauss 线型函数的半高宽, $\Delta\gamma_L$ 为 Lorentz 线型的半高宽,可以根据下式计算:

$$\begin{aligned} \Delta\gamma_G &= 7.162 \times 10^{-7} \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \\ \Delta\gamma_L &= 2\gamma_{\text{air}} (296/T)^n P \end{aligned} \quad (9)$$

式中: γ_{air} 为自展宽; n 为温度系数参数。

1.2.3 吸收谱线吸收系数

对于波数 ν 处,吸收谱线线强为 $S(T)$ 的单条谱线来说,单位体积内气体单根吸收谱线的吸收系数可以表示为:

$$k(\nu) = S(T)g(\nu-\nu_0) \quad (10)$$

式中: $k(\nu)$ 为气体单根吸收谱线在波数 ν 处的吸收系数; ν_0 为中心波数; $S(T)$ 为吸收线强,是与温度相关的函数; $g(\nu-\nu_0)$ 为归一化的线型函数。由于吸收系数具有加和性;气体在波数 ν 处的吸收系数为相邻 n 条谱线在该波数处相互叠加的作用之和,即:

$$k_{\Sigma}(\nu) = \sum_{i=1}^n S_i(T)g(\nu-\nu_{0,i}) \quad (11)$$

2 吸收系数的温度依赖关系

由以上分析知,温度对谱线线强和谱线展宽的影响,最终体现为吸收系数的温度依赖关系,从而影响傅里叶变换红外光谱的定量反演结果。然而,在 HITRAN 数据库中,提供了数量庞大的分子吸收谱线,以 CO_2 为例,在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内有 51611

条谱线。为了使研究更具有针对性, 结合文中气体浓度反演所选择的光谱波段, 对于温室气体, 选择各组分在分析谱带范围内的线强最强吸收谱线, 对于 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 同位素分子, 在分析波段内选择吸收线强差别较小的两条吸收谱线, 对谱线线强、展宽和吸收系数的温度依赖关系进行研究。表 1 中列出了文中分析线强、展宽和吸收系数的温度依赖关系所选取的吸收谱线, 表 1 中线强为 HITRAN 数据库中提取的各气体在 296 K、1 atm 条件下的数值。

根据 1.2.1 中的计算方法对各分子吸收谱线在恒定 1 atm 压强条件下, 276~606 K 温度变化范围内的谱线线强进行计算, 得到图 1 中所给出的各分子谱线线强随温度变化的关系。由图可知, 在 1 atm 恒定压强、276~606 K 温度变化范围内, 除 $^{13}\text{CO}_2$ 分子谱线线强随温度的升高而增大之外, 其他分子吸收谱线线强均随温度的升高而减小。所有分子谱线线强在接近常温的 276~306 K 范围内, 随温度变化的梯度均呈近似线性变化。

根据 1.2.2 中谱线展宽的计算方法对 1 atm 恒定压强条件下, 276~606 K 温度变化范围内的各分子吸收谱线展宽进行计算, 图 2 为各气体分子在表 1 中所选择的最强吸收谱线位置处的谱线展宽受温度影响的变化规律。由图可以看出, 在 1 atm 恒定压强条件下, 276~606 K 温度变化范围内, 所有分子谱线展宽随温度升高均呈下降变化, 在 276~306 K 范围内, 呈近似线性关系变化。

图 3 给出了在 1 atm 恒定压强下, 在 276~606 K 温度变化范围内, 各气体分子在表 1 中所选择的吸收谱线位置处的吸收系数随温度的变化规律。由图可以看出, 除 $^{13}\text{CO}_2$ 分子的吸收系数随温度升高而增

表 1 所选取的各气体吸收谱线

Tab.1 Chosen absorption line of each gas

Gas	Range/cm ⁻¹	Max strength line wavenumber/cm ⁻¹	Line strength/E-19 cm ⁻¹ /mol ⁻¹ ·cm ⁻²
CO ₂	2 250-2 380	2 361.465 8	35.24
CH ₄	2 900-3 200	3 067.300 9	2.099
N ₂ O	2 180-2 250	2 236.223 5	10.04
CO	2 040-2 140	2 115.629 0	3.789
¹³ CO ₂	2 230-2 320	2 297.18 62	0.349 9
¹² CO ₂	2 230-2 320	2 310.506 2	0.685 2

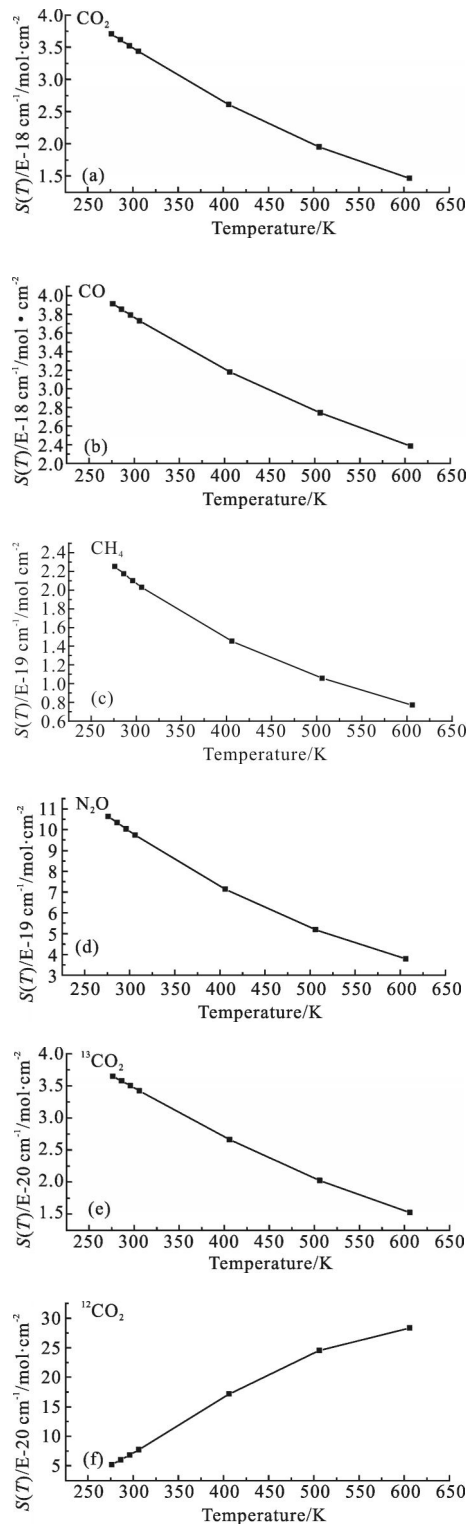


图 1 谱线强度与温度的关系曲线

Fig.1 Temperature vs line intensity of chosen absorption line

大之外, 其他所有气体分子的吸收系数均随温度的升高而降低, 在 276~306 K 温度变化范围内, 呈近似线性变化关系。结合图 1 和图 2 中的线强和展宽的

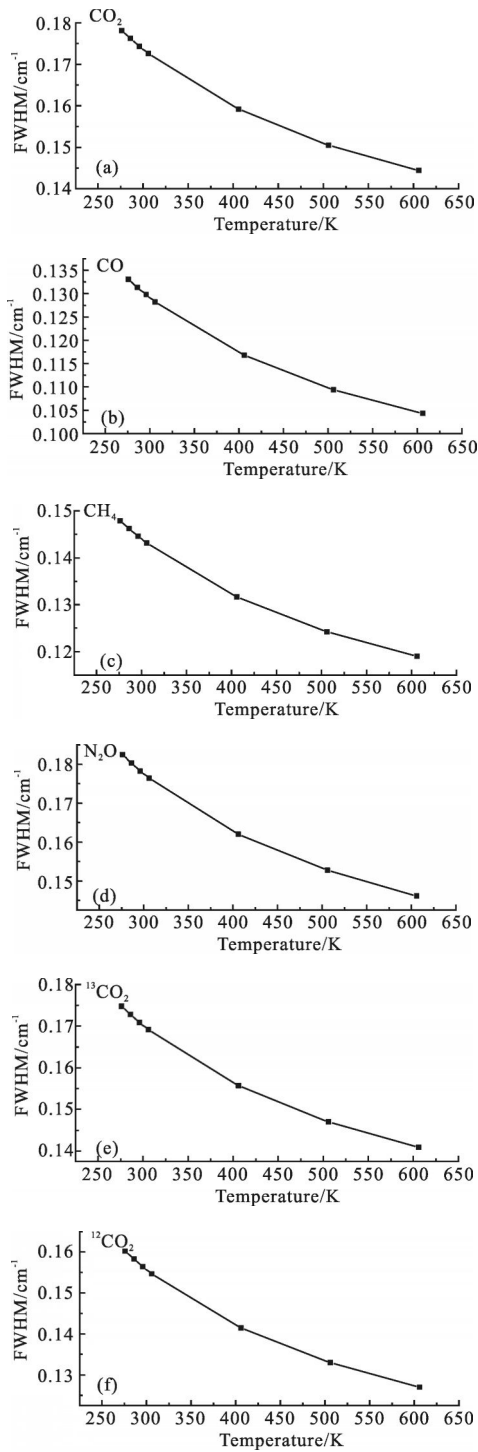


图 2 各气体吸收谱线展宽随温度的变化曲线

Fig.2 Temperature vs FWHM of chosen absorption line of each gas

温度依赖关系可以得到, 尽管吸收系数同时受到线强和展宽的影响, 在恒定 1 atm 压强情况下, 与展宽的温度依赖关系相比, 线强的温度依赖关系对吸收系数温度依赖关系的贡献更为显著。

表 2 中的数据进一步分析了各气体分子吸收谱

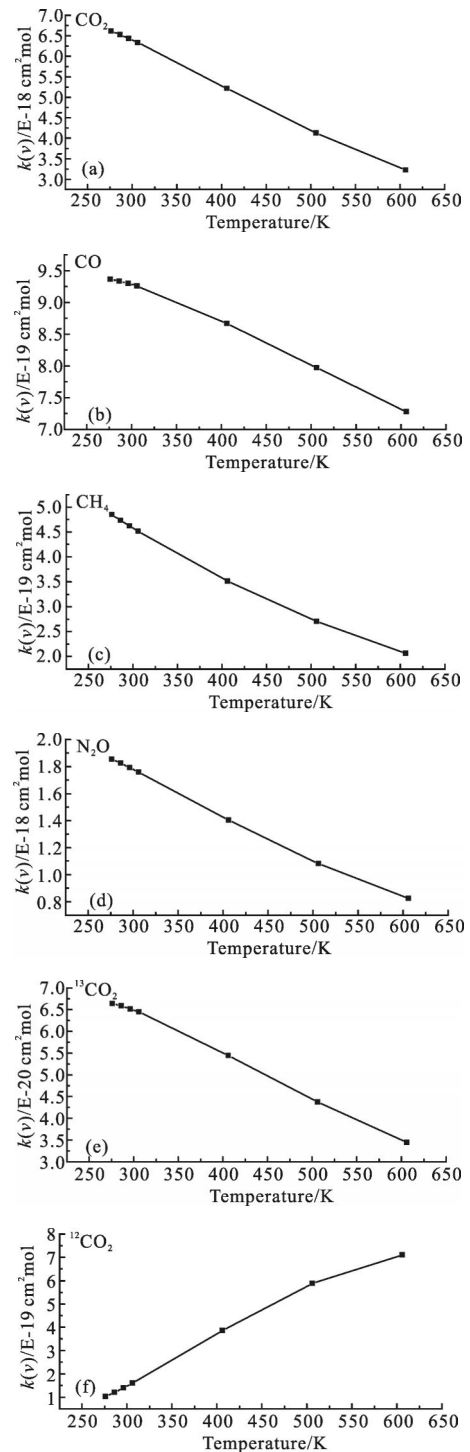


图 3 各气体吸收谱线峰值吸收系数随温度的变化曲线

Fig.3 Temperature vs peak absorption coefficient of chosen absorption line of each gas

线在 1 atm 恒定压强条件下, 在环境温度变化范围 276~306 K 内, 最强吸收谱线位置处的峰值吸收系数随温度的变化关系。可见, 在 276~306 K 温度变化范围内, 各气体吸收谱线峰值吸收系数呈近似线性变

化,但变化梯度均不相同,谱线峰值吸收系数随温度升高而降低的几种气体中,下降幅度都在10%以内,其中 CH_4 的下降幅度最大为6.93%, CO 气体的下降幅度最小,为1.14%;而 $^{13}\text{CO}_2$ 气体谱线峰值吸收系数受温度影响较大,由276 K到306 K,吸收系数升高54.09%。比较各气体吸收谱线峰值吸收系数受温度变化影响的变化幅度,以及 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$ 同位素分子谱线峰值吸收系数随温度变化影响的反相关变化趋势可以预测,在所有测量组分中, CO_2 的同位素比值 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值受温度影响变化幅度最大。

表2 各气体在环境温度变化范围内的吸收系数
($\text{E}-19 \text{ cm}^2/\text{mol}$)

Tab.2 Peak absorption coefficient of the absorption line of each gas at various temperature at environmental temperature range ($\text{E}-19\text{cm}^2/\text{mol}$)

Gas	T/K			
	276	286	296	306
CO_2	66.218	65.306	64.356	63.367
CH_4	4.846 8	4.733 3	4.620 6	4.5111
N_2O	18.558	18.255	17.924	17.587
CO	9.362 6	9.333 5	9.298 9	9.256 3
$^{13}\text{CO}_2$	0.664 3	0.658 5	0.651 7	0.644 2
$^{12}\text{CO}_2$	1.033 4	1.207 7	1.394 5	1.592 4

3 实验

3.1 实验装置

实验装置主要由 FTIR 光谱仪、气体吸收池、密封箱、干燥系统组成。参考文献[10]中详细介绍了实验装置。光谱仪为德国 Bruker 公司的 TENSOR27 型主动式傅里叶变换红外光谱仪,光谱分辨率为 1 cm^{-1} 。光谱仪和样品池的外光路部分置于密封箱内。实验装置连接如图4所示。

实验中,以 $0.3 \text{ L}/\text{min}$ 的高纯氮气吹扫密封箱,排除样品池外光路上水汽和 CO_2 气体干扰的影响,待测气体进入样品池之前先后经过 Nafion 管和化学干燥剂的干燥处理,干燥后的样气露点温度可达 -40°C ,将水汽干扰对分析的影响尽量降到最小。测量中,保持样品池内 1 atm 压强恒定不变,总的光程长度为 10 m ,扫描次数为 32 次。

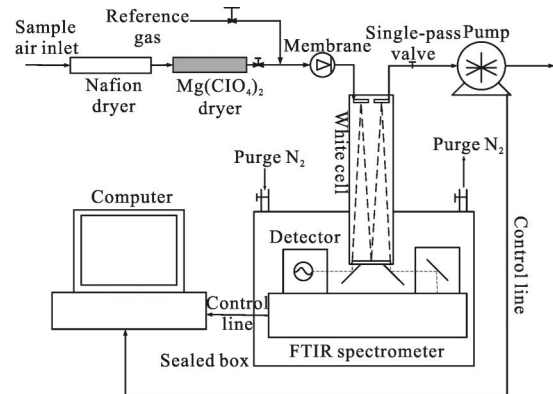


图4 实验装置原理图

Fig.4 Schematic diagram of measurement instrument

3.2 实验结果与讨论

利用图4中的实验装置,分别对环境大气和标准 CO_2 气体进行测量。测量光谱过程中,保持样品池内为 1 atm 恒定压强,采样扫描次数为 32 次,采集光谱用时为 30 s 。由于采集每条光谱的用时较短,因此,可以认为测量单条光谱时的气体温度和压强都是恒定不变的。分析 CO 、 N_2O 和 CH_4 反演浓度值的温度依赖关系时,所选用的光谱为实测的环境大气光谱。反演过程中,反演程序中设置压强为 1 atm 恒定不变,依次改变反演程序中的温度设置,即得到图5中 CO 、 N_2O 和 CH_4 的浓度反演值与程序设置温度变化的关系。

分析 CO_2 浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的温度依赖关系时,所选用的光谱为实测 CO_2 标准气体的光谱,标准气体中 CO_2 浓度为 399 ppm ($1 \text{ ppm}=10^{-6}$), $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值由南京土壤所 MAT251 同位素质谱仪测量得到,测量值为 -25.59% 。同样地,认为 FTIR 光谱的测量条件为 1 atm 恒定压强,温度恒定不变。类似以上方法,得到图5中 CO_2 浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的反演值与反演程序设置温度之间的变化关系。

图5中各组分反演值随程序设置温度的变化关系充分证明,温室气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 反演值均受温度的影响,且在较窄温度变化范围(实验中设置温度变化范围为 5°C)内,温室气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 反演值与程序设置温度呈线性变化关系,相关系数大于 0.98 。反之,气体实际温度与温室气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 反演值同样呈线性关系。比较温室气体和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值受温度变化影响的变化幅度可以得到, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值的

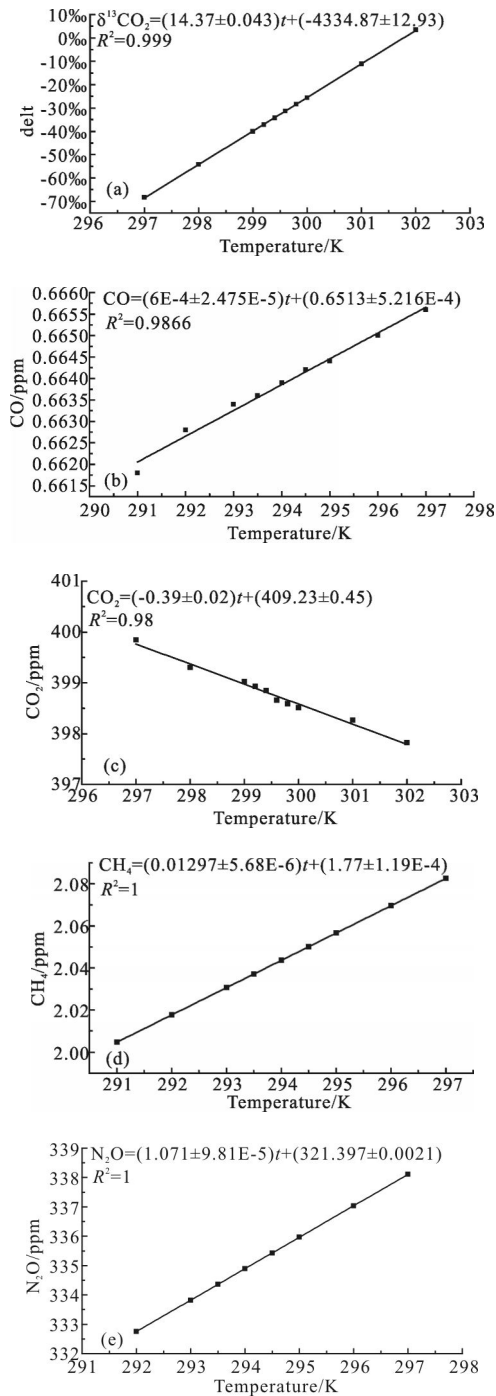


图 5 各组分反演值随程序设置温度变化的关系

Fig.5 Calculated values vs set temperature in the program of each gas

反演受温度变化影响幅度最大,这与第 2 部分中的预测是吻合的。当程序设置温度升高 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的反演值升高值约为 14.37‰ 。

需要注意的是,气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 值受单位温度变化的影响幅度不是恒定的,与样品池的光程、实测光谱时的温度、压力等实验条件和反演波段的选择是

相关的,但是其受温度影响的变化趋势是一定的。

4 结论

(1) 对各气体分子特征频谱处的吸收谱线线强、展宽和吸收系数的温度依赖关系分析表明,不同气体分子吸收系数受温度依赖的程度和趋势不尽相同,但在恒定 1 atm 压强情况下,温度变化时,吸收系数受线强的影响强于受展宽变化的影响。

(2) 温度对吸收系数的影响通过气体浓度的温度依赖关系得以体现,温室气体浓度和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 反演值随温度变化的规律表明,精确控制测量气体温度变化,保证测量光谱过程中气体温度恒定不变,有利于实现温室气体和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的高准确度测量。这对于高精度温室气体及碳同位素比值红外光谱监测装置的设计具有工程参考价值,是高精度监测装置中温度监控系统设计的理论基础。

参考文献:

- [1] Yun Yuxin, Lv Tianguang, Han Hong, et al. Effects of pressure and temperature on gaseous infrared absorption properties[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(5): 992-996. (in Chinese).
云玉新, 吕天光, 韩洪, 等. 气体红外吸收特性受压强与温度的影响分析[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(5): 992-996.
- [2] Chen Zhou, Tao Shaohua, Du Xiangjun, et al. Accurate calculation of spectral line profiles by considering influence of varying pressure and temperature in a gas [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33 (2): 312-315. (in Chinese).
陈舟, 陶少华, 杜翔军, 等. 温度和压强的变化对谱线线型峰值的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 312-315.
- [3] D Griffith, A Manning, O Tarasova. 16th WMO/IAEA Meeting on carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Measurement Techniques(GGMT-2011)[C], 2011.
- [4] David W T Griffith. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FTIR spectra[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(1): 59-70.
- [5] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 96(2): 139-204.
- [6] Zhang Hua, Shi Guangyu. A fast efficient Line-By-Line

- calculation method for atmospheric absorption [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2000, 24 (1): 111–121. (in Chinese)
- 张华, 石广玉. 一种快速高效的逐线积分大气吸收计算方法[J]. 大气科学, 2000, 24(1): 111–121.
- [7] Werner R A, Brand W A. Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2001, 15(7): 501–519.
- [8] Li Cuina. The study on temperature dependence of the atmospheric gases absorption [D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science & Technology, 2008.
- 李翠娜. 大气气体吸收的温度依赖关系研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2008.
- [9] Griffiths W T. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FTIR spectra[J]. *Appl Spec*, 1996, 50(1): 59–70.
- [10] Li Xiangxian, Gao Minguang, Xu Liang, et al. Carbon isotope ratio analysis in CO₂ based on Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(3): 030202–1–030202–9. (in Chinese)
- 李相贤, 高闽光, 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): 030202–1–030202–9.