

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

顾小琴, 庞洪喜*, 李亚举, 张王滨, 王佳佳

南京大学地理与海洋科学学院, 江苏 南京 210023

摘要 几乎所有小的气相分子(如 H_2O , CO_2 等)均具有独特的近红外吸收光谱, 在负压条件下, 每种微小的气相分子都拥有一对一的特征光谱线, 基于这一原理人们开始使用激光光谱(IRIS)技术来准确分析气体样品中的同位素组成。该方法克服了传统同位素质谱(isotope ratio mass spectrometry, IRMS)方法的局限性, 已经成为公认的高精度、高灵敏度和高准确度的痕量气体检测方法。以大气水汽稳定同位素研究为例, 大气水汽稳定同位素组成对水汽源区及其通道上的输送过程等水循环研究有着重要的指示意义。激光光谱技术使得大气水汽氢氧稳定同位素($\delta^{18}O$ 和 δD)野外原位连续高分辨率观测成为可能。但是, 其观测精度和准确度受仪器运作特点、不同浓度大气水汽对特定光谱吸收性的敏感性差异等因素的影响, 通常观测结果具有明显的非线性响应问题。因此, 有必要对仪器观测过程中出现的各种偏差进行校正, 但现阶段许多用户对新观测技术的国际校正方法尚不清楚。因此, 基于波长扫描-光腔衰荡光谱(WS-CRDS)技术的大气水汽同位素观测系统(Picarro L2120-i), 通过可调谐二极管激光器(Tunable Diode Laser, TDL)发射可被待测气体分子所吸收的不同波长的激光, 测量不同波长下的衰荡时间(即有样品吸收的衰荡时间); TDL发射不能被待测气体吸收的不同波长的激光, 测量每个波长下的衰荡时间(相当于无样品吸收的衰荡时间)。通过分析有无样品吸收的衰荡时间差, 高精度计算待测气体的分子浓度, 进而计算水汽稳定同位素组成。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。

关键词 WS-CRDS; 水汽稳定同位素; 校正方法

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1700-06

引言

氢氧稳定同位素因在水体相变过程中发生显著的同位素分馏, 已成为地球表层各圈层水循环过程的重要示踪剂^[1]。过去对水汽中 $\delta^{18}O$ 和 δD 的测定, 主要依赖于低温冷阱水汽收集-同位素质谱仪测试联合实现, 但该方法不仅耗时耗力且采样频率偏低。因此不适合野外原位长时间连续观测, 从而制约了大气水汽稳定同位素高时空分辨率的监测与研究。

近年来, 国际上开发了利用激光光谱(isotope ratio infrared spectroscopy, IRIS)技术进行同位素测量的方法。其原理不同于传统的质谱测量, 而是利用连续波长的红外波谱被待测气体吸收之后的光谱特征来定量待测气体含量比值^[2]。IRIS技术的发展, 克服了传统水汽冷阱采集-质谱离

线分析的局限, 使得大气水汽稳定同位素原位连续高分辨率观测成为可能。但是, 利用 IRIS 技术测定大气水汽 $\delta^{18}O$ 和 δD 时, 因为某些因素也会导致整体测量的不确定性, 从而产生系统误差。因此, 为确保观测的精度和准确度, 同时参考国际 VSMOW-SLAP 标准对校正后的测量结果进行标准化, 每台 IRIS 仪器需要科学的观测流程和校正方法。

1 实验部分

1.1 基本原理

本文所用的 Picarro L2120-i 光谱分析仪是基于 WS-CRDS 技术的商业化水汽稳定同位素分析仪。其基本原理是利用不同气相分子特定的近红外吸收光谱线, 通过测定某一波长的吸收强度, 即某种波长的特定吸收峰值就可以确定是

收稿日期: 2018-04-02, 修订日期: 2018-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(41622605, 41771031), 江苏省自然科学基金项目(BK20151387)资助

作者简介: 顾小琴, 女, 1992年生, 南京大学地理与海洋科学学院硕士研究生 e-mail: mg1527007@smail.nju.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: hxpang@nju.edu.cn

哪种气体并计算其浓度^[3]。与标准大气压下的测量相比,目标气体在负压下形成的近红外吸收波谱的吸收峰更窄,分辨率更高[图 1(a)]。

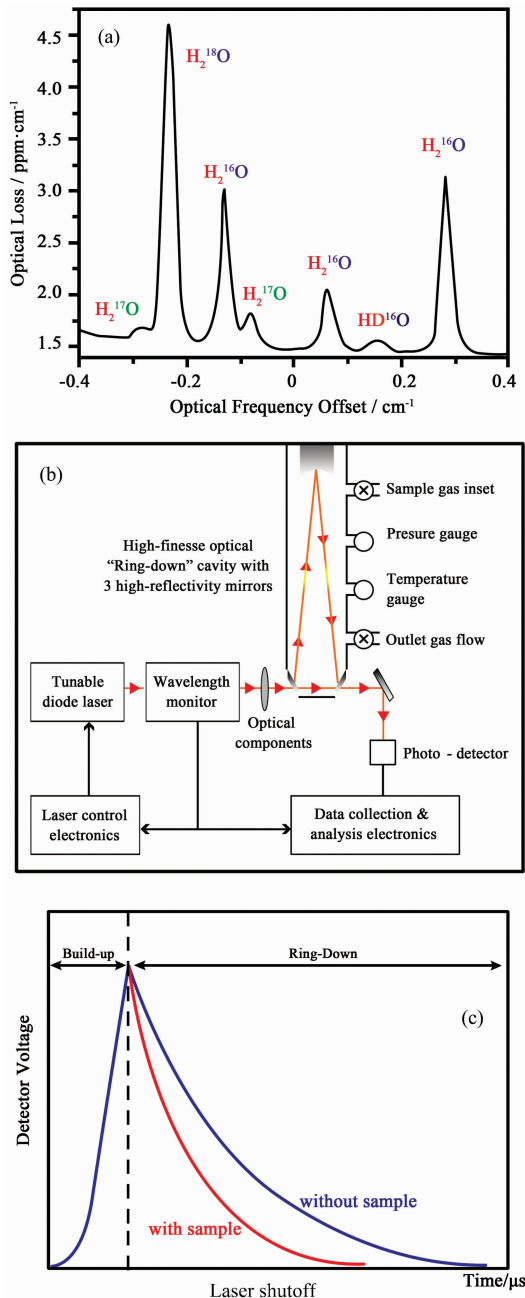


图 1 (a) Picarro 分析仪显示的高波长分辨率光谱; (b) WS-CRDS 分析仪工作原理示意图; (c) 具有共振吸收的空腔与无空腔状态下 CRDS 系统光强度与衰荡时间的函数^[3]

Fig. 1 (a) High wavelength resolution spectroscopy displayed by Picarro analyzer; (b) Schematic diagram of WS-CRDS for working principle; (c) Light intensity as a function of time in CRDS system with and without a sample having resonant absorbance^[3]

ring-down spectroscopy, WS-CRDS) 技术中,将激光二极管发射出的单频光束射入含有三面高反射率镜子的腔室,进行连续反射,腔室内迅速充满循环的激光,一个快速的光电感应器感应某一镜面泄露出的少量激光并录制其信号,而这些信号与腔室内的光强度成比例输出^[3][图 1(b)]。当光电感应器的信号达到某一阈值,连续的激光被突然关掉,而腔内残留的激光将继续在三面镜子之间连续反射,关断入射光后,光强度会随时间呈指数衰减直至为零。

通过可调谐二极管激光器来调节波长的激光(而不是通过移走光腔内的气体)来计算空腔和非空腔(有待测气体的腔室)的衰荡时间差[图 1(c)]^[3]。首先将激光波长调节到待测气体吸收的波段,然后调节到待测气体不被吸收的波段,通过分析有无样品吸收的衰荡时间差,高精度计算待测气体的分子浓度。

1.2 流程设计

1.2.1 校正系统

由于校正大气水汽稳定同位素分析的标准样品是液态的,因此,对于测量水汽同位素的气相仪器来说,首先需要将液态标准样品在避免同位素分馏的情况下汽化以减少系统误差。目前国际上通用的两套商业化汽化装置有:LGR 公司的水汽同位素标气发生器(water vapor isotope standard source, WVISS),和 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。

依赖于这些装置对标准样品同位素的测定,可以有效地表征仪器不同测量误差,进而提出恰当的校正方法来校正目标大气水汽同位素的观测结果。目前,国际上较为标准的校正方法是 Steen-Larsen 等^[4]提出的,主要集中在浓度依赖性和仪器漂移的校正。为了更准确的表征浓度效应,Steen-Larsen 等^[5]通过稀释由自制鼓泡器系统产生的饱和水汽流来产生不同浓度梯度的恒定同位素比值的水气流,每 10 min 改变一次浓度,其产生的标气浓度梯度范围较广。但是 WVISS 和 SDM 系统一次测样流程产生的水汽浓度梯度很少(如 SDM 只能设定三个水汽浓度),不能很好地表征仪器观测的浓度效应。因此根据国际标准校正方法,结合 Picarro 设备 SDM 系统产生标气的方法,本文建立了一套准确可靠的观测流程和校正方法。

1.2.2 观测流程

本文所用的标准样品是实验室根据购买的 IAEA 国际一级标样 VSMOW-GISP-SLAP 配置标定的实验室二级标样。日常观测时,设置 24 h 进行一次标样的测量,标样测量结束,仪器自动切换至大气水汽同位素的实时观测。为了表征浓度依赖性,需要进行同一标样不同浓度的观测试验,可以通过调整标准水样的注入流速来产生不同的水汽体积混合比。日常测样流程中,SDM 每种标样每次仅能产生三种浓度,不便于表征浓度效应。因此,综合前人的研究及实验室实际观测表现,每两个月进行一次集中的标气测试(不同浓度多次测量),同时选择这两个月为周期进行一次数据校正。

2 数据校正方法

2.1 数据校正原因

在波长扫描-光腔衰荡光谱(wavelength-scanned cavity

在实际进行大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 观测时,受输样管线的滞后效应、光学元件的灵敏度,以及不同浓度大气水汽对特定光谱吸收性的敏感性差异等的影响,仪器直接测量值并不等于样品真值。观测偏差主要表现在以下三个方面:

(1)测量过程中,由于待测气体如液态标准样品汽化后的水汽或目标大气水汽交替进入主机测试光腔,前一个样品在管路中的残留量将影响下一个样品测定的背景值,即“记忆效应”,从而造成测量结果的误差。

(2)由于仪器光学部件的老化,如腔室反射镜片因长期使用而变得暗淡,以及仪器测量对外界温度变化响应敏感等因素,测量结果随时间增加而有所漂移^[6],即“漂移效应”。

(3)因光谱分析仪水汽同位素测量结果对绝对水汽浓度比较敏感,导致水汽同位素测试结果具有显著的浓度依赖性,即“浓度效应”^[7],主要表现为具有相同同位素组成的不同浓度的水汽,仪器观测的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 结果应该一致,但是实际观测为非线性的浓度依赖性^[4]。浓度依赖性主要与 H_2^{16}O 吸收光谱的基线(即 H_2^{16}O 光谱吸收峰的强度)有关, H_2^{18}O 和 HDO 测量以此基线为参比标准,不同水汽浓度下 H_2^{16}O 光谱吸收峰的强弱变化,是 H_2^{18}O 和 HDO 测量浓度依赖性的主要原因。由于不同同位素物理性质的差异,其浓度效应表现也有所不同,且不同激光光谱仪设备的浓度效应表现也存在差异。因此,为了更好地进行浓度效应校正,每台独立的仪器及不同的同位素组成都需要进行浓度效应的表征计算。

基于上述各方面因素对激光光谱仪测量水汽同位素产生的系统误差,需要通过测试已知同位素比值的标准水汽来充分表征仪器的观测误差(记忆效应、漂移效应及浓度效应),从而将标气测量的误差校正应用至目标大气水汽,最终实现大气水汽同位素观测结果的校正。

2.2 记忆效应校正

利用 Picarro 仪器自带的数据处理软件(SDM Data Processor)筛选出仪器测量的标准样品和大气水汽同位素数据,剔除前 5 min 由记忆效应产生的误差数据以及后 30 s 测样转换的响应缓冲数据,以确保每条数据标准差在规定范围内($\delta^{18}\text{O} < 0.2\text{‰}$, $\delta\text{D} < 0.5\text{‰}$)。标记出未达标的的数据,查看其随时间变化的趋势图,重新选择相对稳定时间段并计算,直到各要素的标准差均达到要求的精度为止。重新计算筛选的时间段要保证时长不小于 5 min,否则该条数据无效,应予以删除。

2.3 漂移效应校正

图 2 为 2014 年 3 月至 2016 年 5 月(20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 参考水平浓度下测得的 Std1 所有氢氧同位素时间序列图,在长时间尺度下可以看出 $\delta^{18}\text{O}$ 显著的偏正漂移,而 δD 偏负漂移。

对于 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 漂移的不确定性,本文统计分析了 2014 年全年两个标样 7 种典型浓度水平下的日均漂移情况(图 3)。从图 3 的统计结果不难发现,不同浓度水平下的日均漂移量差别非常小,因此,后续的漂移校正统一采用(20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 参考水平下的日均漂移量。

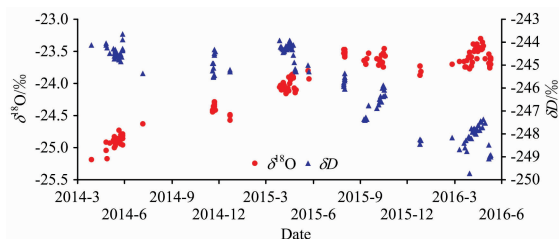


图 2 2014 年 3 月—2016 年 5 月(20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 浓度下测得的 Std1 所有 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 随时间的变化(所有数据均为日常观测数据和集中测样数据的集合)

Fig. 2 Temporal evolution of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of the Std1 measured at (20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ vapor concentration during March 2014 to May 2016 (All daily measurements and focusing observations are included)

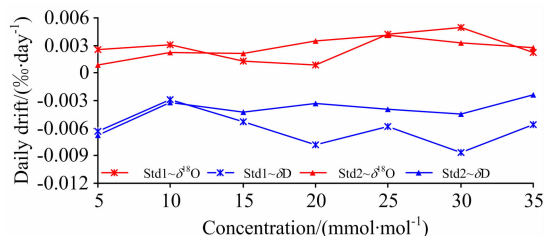


图 3 2014 年两个标样 7 种浓度水平下 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 日均漂移量统计图

Fig. 3 The average daily drifts of $\delta^{18}\text{O}$ and δD of two standard samples at 7 concentration levels observed in 2014

本文以 2016 年 6—8 月数据为例进行水汽稳定同位素分析仪的数据校正,假设漂移效应为线性^[5],具体校正方法如下:根据 6—8 月前后两次集中测样期间内(20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 参考水平浓度下的标样氢氧同位素值,计算 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 两个月内各自的日均漂移量: $\delta^{18}\text{O}_{\text{Std-drift-ave}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{Std-drift-ave}}$,则漂移校正后的标样:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Std-drift-after}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Std-drift-before}} - n \times \delta^{18}\text{O}_{\text{Std-drift-ave}} \quad (1)$$

$$\delta\text{D}_{\text{Std-drift-after}} = \delta\text{D}_{\text{Std-drift-before}} - n \times \delta\text{D}_{\text{Std-drift-ave}} \quad (2)$$

其中, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Std-drift-before}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{Std-drift-before}}$ 分别为标样氧、氢同位素漂移校正前的 δ 值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{Std-drift-after}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{Std-drift-after}}$ 分别为标样氧、氢同位素漂移校正后的 δ 值; n 为漂移天数。

假设目标大气水汽的日均漂移量与参考水平浓度下标样的日均漂移量相同,根据标样漂移校正处理的方法对目标大气水汽进行漂移校正,其校正后的同位素值为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ambient-drift-after}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{Ambient-drift-after}}$ 。

2.4 浓度效应校正

在野外实际观测时,大气水汽浓度变化波动很大,仪器浓度效应产生的系统误差会直接影响到最后的测量结果。因此,浓度效应的校正尤为重要。具体过程:(1)计算(20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 浓度下标样漂移校正后的同位素平均值 $\delta\text{D}_{\text{Std-mean}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Std-mean}}$; (2)计算对应水汽浓度差值、氢氧同位素差值,绘制散点图及对应的非线性拟合方程。

以 2016 年 6—8 月观测数据为例,绘制如图 4 的氢氧浓

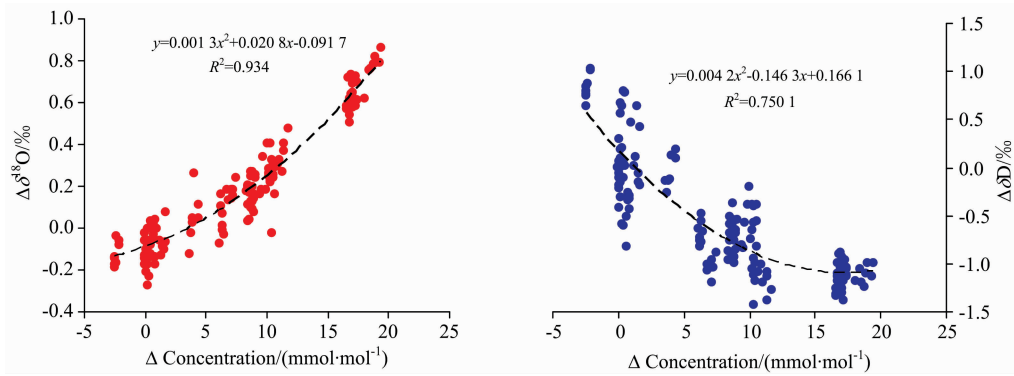


图 4 2016 年 6—8 月 Std1 氢氧稳定同位素 ($\delta^{18}\text{O}$ 和 δD) 与水汽浓度的非线性浓度响应关系

Fig. 4 Nonlinear response relationships between $\delta^{18}\text{O}$ and δD with water vapor concentrations observed for Std1 during June to August in 2016

度效应曲线,最后将所得曲线方程应用至大气水汽氢氧同位素观测值的浓度效应校正。

2.5 数据标准化

在对仪器观测产生的系统误差进行相应的校正后,为便于与其他仪器同位素观测结果的对比,还需要将上述流程校正后的大气水汽同位素值校正到真值,即数据的标准化(Normalization)。本文所采用的是两点校正方法,即建立(20 ± 1) $\text{mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 浓度下仪器测得的标样数据均值($\delta_{\text{Std-mean}}$)与标样真值($\delta_{\text{Std-T}}$)之间的线性关系: $\delta_{\text{Std-T}} = a \times \delta_{\text{Std-mean}} + b$,其中, a 和 b 分别为线性回归拟合参数。然后将其应用至水汽同位素观测值标准化,则最终的大气水汽同位素观测真值为:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Ambient-T}} = a_1 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{Ambient-concentration-corrected}} + b_1 \quad (3)$$

$$\delta\text{D}_{\text{Ambient-T}} = a_2 \times \delta\text{D}_{\text{Ambient-concentration-corrected}} + b_2 \quad (4)$$

其中, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ambient-concentration-corrected}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{Ambient-concentration-corrected}}$ 分别为浓度效应校正后的目标大气水汽氧、氢同位素值; $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ambient-T}}$ 和 $\delta\text{D}_{\text{Ambient-T}}$ 分别表示实测目标环境中大气水汽氧、氢同位素的真值。

3 与冷阱大气水汽收集-离线同位素测量结果对比

为验证上述校正方法的可靠性和准确度,本文将冷阱采集-Picarro 液态水同位素分析仪离线测试结果与 Picarro 直接水汽同位素观测结果进行对比。在 Picarro 实时在线大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 观测的同时,利用实验室构建的低温($-80\text{ }^\circ\text{C}$)冷阱装置每 5 h 间隔采集大气水汽样品。最后共采集到大气水汽样品 23 个,样品采集后及时置于冷库中冷藏,直至测样前取出并于室温下融化。随后用 Picarro L2120-i 液态水同位素分析仪进行测量(测量精度: $\delta^{18}\text{O} < 0.1\text{ }^\circ\text{‰}$, $\delta\text{D} < 0.5\text{ }^\circ\text{‰}$)。图 5 是冷阱采集-液态水同位素测试结果与同期 Picarro 水汽同位素实时在线观测并经上述一系列校正步骤之后所得数据的比较,发现 2 种方法同位素测试结果基本一致。

此外,本文整理了部分以往研究中光谱法在线观测与冷阱法采集-质谱仪/光谱仪离线测试的对比结果(表 1),可以

看出本文 2 种测试结果之间的误差与前人试验结果的误差相近,除个别样品两种测试方法差异相对较大。2 种采样观测系统产生误差的可能原因有:(1)冷阱采样后样品转移过程中不完全汽化或将在室温下融化的少量水样移入样品瓶时产生分馏;(2)2 套采样观测系统的综合误差。总体而言,本次实验测试对比精度相对较高,说明本文提供的观测流程和校正方法准确可靠。

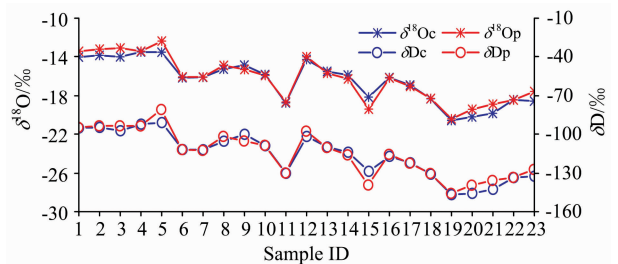


图 5 冷阱采集的 23 个水汽样品同位素测试值与 Picarro 直接实时测量值对比

Fig. 5 Comparison of isotopic values of 23 water vapor samples collected by cold traps and measured by liquid Picarro instrument with simultaneous isotopic measurements of atmospheric water vapor by the Picarro

4 结论

基于 Picarro L2120-i 的实测数据,分析了光腔衰荡光谱技术(Ws-CRDS)原位在线连续观测的系统特性及可能产生误差的原因,设计了一套用于数据校正的测样流程;同时根据可能产生的误差及数据标准化的国际要求,建立了一套系统的校正方法。此外,与冷阱采样-液态水稳定同位素分析结果进行对比,二者观测结果基本吻合,表明本文测样流程的设计以及校正的方法准确可靠。建立的校正方法,可为正在使用或将要使用此类设备的工作人员提供参考,以获得高精度和高可靠性的水汽同位素数据。

根据实际试验过程中遇到的问题,对利用光腔衰荡光谱

表 1 光谱法直接观测与冷阱法采集-质谱/光谱离线测试结果的对比
Table 1 Comparison of measurements between direct observation by spectral analyzers and cold trap sampling-IRIS/IRMS analysis

| 采样频率 /h | 样品量 /个 | $\Delta\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$ | | $\Delta\delta\text{D}/\text{‰}$ | | 参考文献 |
|------------|-----------|--------------------------------------|------|---------------------------------|------|------|
| | | 平均值 | 标准偏差 | 平均值 | 标准偏差 | |
| 1 | 12 | -0.36 | 1.43 | | | [8] |
| 1 | 21 | 1.08 | 1.30 | 1.20 | 6.00 | [9] |
| 10~13 | 10 | -1.30 | 1.70 | 1.00 | 7.80 | [10] |
| 6~15 | 154 | 0.06 | 0.28 | -0.30 | 1.40 | [11] |
| 5 | 23 | 0.19 | 0.55 | 1.07 | 4.19 | 本文 |

注: $\Delta\delta = \delta_p - \delta_c$, δ_c 表示冷阱采样数据; δ_p 表示光谱仪直接观测数据。

技术进行同位素观测时得出以下几点建议: (1) 对于标准样品的选择, 所采用的两个标准水样 δ 值范围要涵盖所测目标大气水汽同位素比值的变化范围。(2) 关于标样浓度梯度的

选择, 首先确保其变化范围要涵盖测样期间全部大气水汽浓度的变化范围。此外, 浓度梯度中要有一组浓度为 $(20 \pm 1) \text{ mmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 作为参考水平的水汽浓度。

References

- [1] Galewsky J, Steen-Larsen H C, Field R D, et al. *Reviews of Geophysics*, 2016, 54(4): 809.
- [2] LIU Jing-feng, DING Ming-hu, XIAO Cun-de(柳景峰, 丁明虎, 效存德). *Progress in Geography(地理科学进展)*, 2015, 34(3): 340.
- [3] ZHANG Li-na, LU Zhao-fang(张丽娜, 卢照方). *Modern Scientific Instruments(现代科学仪器)*, 2012, (1): 134.
- [4] Steen-Larsen H C, Johnsen S J, Masson Delmotte V, et al. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2013, 13(9): 4815.
- [5] Steen-Larsen H C, Sveinbjörnsdóttir A E, Peters A, et al. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2014, 14(2): 2363.
- [6] SONG Ke-feng, GAO Bo, LIU An-wen, et al(宋科峰, 高波, 刘安雯, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2011, 31(3): 835.
- [7] Guillon S, Pili E, Agrinier P. *Applied Physics B*, 2012, 107(2): 449.
- [8] Lee X, Sargent S, Smith R, et al. *Journal of Atmospheric & Oceanic Technology*, 2005, 22(8): 1305.
- [9] Wen X F, Sun X M, Zhang S C, et al. *Journal of Hydrology*, 2008, 349(3-4): 489.
- [10] Iannone Rosario Q, Romanini Daniele, Cattani Olivier, et al. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2010, 115(D10): 10111.
- [11] Kurita N, Newman B D, Araguas L J, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(2): 2069.

Study on Calibration Method for Atmospheric Water Vapor Stable Isotopes Observed by Cavity Ring-Down Spectroscopy

GU Xiao-qin, PANG Hong-xi*, LI Ya-ju, ZHANG Wang-bin, WANG Jia-jia
School of Geography and Ocean Science, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract Nearly every small gas-phase molecule (e. g., H_2O , CO_2) has a unique near-infrared absorption spectrum. At sub-atmospheric pressure, each tiny gas-phase molecule has a one-to-one characteristic spectral line. Based on this principle, it can use the Isotope Ratio Infrared Spectroscopy (IRIS) to accurately analyze the isotopic composition of gas samples, which overcomes the limitations of the conventional Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS) and has become a recognized high-precision, high-sensitivity and high-accuracy method for trace-gas detection. In recent years, commercial laser spectroscopy gas composition analysis technology has gradually developed, and more and more scholars have made significant progresses in their respective fields using laser spectroscopy instruments. Among them, especially the study of atmospheric water vapor stable isotope has important significance to the study of hydrological cycle process. Laser spectroscopy makes it possible to conduct continuous and in-situ high-resolution measurement of atmospheric water vapor stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and δD). However, its observational precision and accuracy are affected by factors such as the operating characteristics, the sensitivity of different concentrations of atmospheric water vapor to specific spectral absorbance and so on, usually leading to the observations with obvious nonlinear response problems. Therefore, it is necessary to calibrate various deviations during the process of instrument observation. But at this stage, many users are not yet clear about the international calibration methods for the new observational technology. Therefore,

based on Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy (WS-CRDS) technology, the atmospheric water vapor isotope observation system (Picarro L2120-i) measures the ring-down time at different wavelengths by Tunable Diode Laser (TDL) emitting laser of different wavelengths that can be absorbed by the target gas and that cannot be absorbed by the gas. And then by analyzing the ring-down time difference of the sample absorption and without any gas absorption, it can calculate molecular concentration of the target gas with high precision, and then determine the water vapor stable isotope composition. This paper establishes a set of accurate and reliable observation procedures and calibration methods in respect to memory effect, drift effect, concentration effect and so on, which provides a reference for researchers who are using or will use such equipment to obtain high-precision and high-reliability atmospheric water vapor stable isotope observation data.

Keywords WS-CRDS; Water vapor stable isotope; Calibration methods

(Received Apr. 2, 2018; accepted Sep. 8, 2018)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，我刊不再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日