



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101907618 B

(45) 授权公告日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201010223551. 6

(22) 申请日 2010. 07. 12

(73) 专利权人 中国科学院地理科学与资源研究所

地址 100000 北京市朝阳区大屯路甲 11 号

(72) 发明人 温学发 孙晓敏 王建林 张心昱 于贵瑞 李胜功 李旭辉

(51) Int. Cl.

G01N 33/00(2006. 01)

(56) 对比文件

Lixin Wang et al..On the calibration of continuous, high-precision d180 and d2H measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. 《Rapid Commun. Mass Spectrom》. 2009, 第 23 卷第 530 - 536 页.

P. Sturm et al..Water vapor 2H and 180 measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy. 《Atmos. Meas. Tech. Discuss.》. 2009, 第 2 卷第 2055 - 2085 页.

王克生等. 水电解氢氧发生器改造. 《设备管理与维修》. 2010, (第 1 期),

P.M. Cortes et al..A simple

and accurate apparatus for the generation of a calibrated water vapor pressure. 《Agricultural and Forest Meteorology》. 1991, 第 57 卷

孙青等. GasBenchII-IRMS 水平衡氢氧同位素分析方法研究. 《岩矿测试》. 2009, 第 28 卷 (第 1 期),

王 涛等. 基于质量守恒的土壤水中氢氧稳定同位素测定. 《水电能源科学》. 2007, 第 25 卷 (第 6 期),

XUHUI LEE et al..In Situ Measurement of the Water Vapor 180/160 Isotope Ratio for Atmospheric and Ecological Applications. 《JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND OCEANIC TECHNOLOGY》. 2005, 第 22 卷

Xue-Fa Wen et al..Continuous measurement of water vapor D/H and 180/160 isotope ratios in the atmosphere. 《Journal of Hydrology》. 2008, 第 349 卷第 489 - 500 页.

审查员 邹吉承

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 1 页

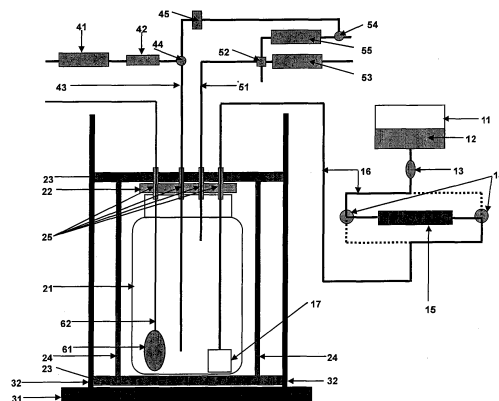
(54) 发明名称

恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器及用途

(57) 摘要

本发明提供了一种可以根据需要产生不同浓度的具有恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器及方法。可以用于大气水汽稳定同位素仪器的标定,实现仪器的连续或定期的性能评价或标定或者直接用于不同浓度水汽的发生器,便于在野外安装和拆卸。本发明包括包括六个部分:(1)微量滴水装置;(2)蒸发装置;(3)恒温加热装置;(4)干空气注入装置;(5)水汽出口;(6)空气混合装置。

CN 101907618 B



1. 一种恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器,其特征在于包括以下六个部分:

1) 微量滴水装置,包括液态水容器(11)、双向或单向微量注水装置(15)和蒸发块(17);

2) 蒸发装置,包括蒸发瓶(21)、密封瓶盖(22)和辅助密封设备(23)和(24);

3) 加热装置,包括加热器(31)和保温板(32);

4) 干空气注入装置,包括精准流量控制器(41)、除水分子筛(42)、三通接口(44)和针阀(45);

5) 恒定氢氧稳定同位素比值的水汽出口,包括四通接口(52)、精准流量控制器(53)和(55)以及三通接口(54);

6) 空气混合装置,包括风扇(61)。

2. 如权利要求1所述的水汽发生器,其特征在于:

所述的液态水容器(11)内装已知稳定同位素比值的液体水,通过双向或单向微量注水装置(15),与两个三通电磁阀(14)配合将已知稳定同位素比值的液态水连续注入蒸发瓶(21)内的蒸发块(17)上进行瞬间蒸发。

3. 如权利要求2所述的水汽发生器,其特征在于:

所述的蒸发瓶(21)利用密封瓶盖(22)密封,密封瓶盖上四个可密封的接口通道,蒸发瓶(21)盖上密封盖(22)后再利用辅助密封装置(23)和(24)进行辅助密封;将密封后的蒸发瓶(21)放在加热器(31)上,并利用保温板(32)将封闭的蒸发瓶(21)进行加热和保温。

4. 如权利要求3所述的水汽发生器,其特征在于:

所述的干空气通过精准流量控制器(41)后,经过除水分子筛(42)后通过三通接口(44)经过密封接口(25)进入蒸发瓶(21),部分无水干空气通过三通接口(44)利用针阀(45)调节并分流提供给后面产生混合的水汽使用;利用混合风扇(61)将蒸发瓶(21)内蒸发水汽和干空气进行充分混合,即获得具有已知稳定同位素比值的气态水;已知稳定同位素比值的水汽通过四通接口(52)同时供给精准流量控制器(53)和(55),而多余的水汽通过四通接口(52)的第三个通路排入大气;流过精准流量控制器(53)的水汽直接进入目标仪器;流过精准流量控制器(55)的水汽与通过三通接口(54)的少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有恒定稳定同位素比值的水汽标气,直接进入目标仪器。

5. 如权利要求1-4任一所述的水汽发生器,其特征在于:所述的液态水容器(11)为玻璃或聚四氟乙烯容器。

6. 如权利要求1-4任一所述的水汽发生器,其特征在于:所述的蒸发瓶(21)为玻璃瓶,密封瓶盖(22)为聚四氟乙烯材质。

7. 如权利要求1-4任一所述的水汽发生器,其特征在于:所述的加热器(31)持续加热,保持温度在95~100℃之间。

8. 如权利要求1-4任一所述的水汽发生器,其特征在于:干空气注入流量利用精准流量控制器(41)和针阀(45)控制;混合后水汽流量利用精准流量控制器(53)和(55)控制。

9. 如权利要求1-4任一所述的水汽发生器,其特征在于:所有的通过水汽的管路连接都是利用聚四氟乙烯管连接。

10. 如权利要求1-9任一所述的水汽发生器在发生具有恒定氢氧稳定同位素比值的不

同浓度的大气水汽同位素以及大气水汽稳定同位素仪器的标定上的用途。

恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器及用途

技术领域：

[0001] 本发明涉及大气学、水文学和稳定同位素生态学，尤其是涉及大气水汽稳定同位素仪器的标定技术。

背景技术：

[0002] 由于同位素效应的存在， H_2^{18}O ， HD^{16}O 和 H_2^{16}O 已经成为土壤、植被、大气和海洋间不同形式水分运动的最佳示踪剂，已经成为涉及大气、水文和生态等多种学科的重要研究工具。由于在自然界中轻同位素的相对丰度很高，而重同位素的相对丰度很低，因此同位素比值通常采用 δ 值来表示，

$$[0003] \quad \delta = (R/R_{\text{Std}} - 1) \times 1000\text{‰} \quad (1)$$

[0004] 其中 R 是 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 D/H 摩尔比， R_{Std} 是标准物质的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 D/H 摩尔比，目前通常采用维也纳 (Vienna) 标准平均海水 (V-SMOW)，其中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 为 0.0020052， D/H 为 0.00015576。以 δ 形式表示的同位素比值的单位是千分之一 (‰)。

[0005] 对气态、液态和固态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的同时测量能够提供揭示大气水源区域和相变过程的重要信息。与液态和固态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的观测相比，对水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的观测可以在不同季节和天气条件下进行，而不局限于有降水或降雪发生的天气条件，因而可提供比单纯利用液态和固态水 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 数据更多的关于大气学、水文学和稳定同位素生态学等方面的信息。

[0006] 以往的大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 研究几乎都依靠大气水汽冷阱 / 同位素质谱仪技术 (cold-trap/mass spectrometer method)，通常都包括两个步骤：样品收集和样品分析，而这两个步骤都是非常耗时费力的。特别是样品收集的工作周期与大气本身的水汽浓度有关，在比较干燥的大气条件下，样品的采集时间往往需要更长的时间，从而导致在这一期间原本变化的信号被失真的采集，样品之间的可比性可能由于采集时间的不同而产生次生误差。近年来，调制式半导体激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 技术的发展使得对大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的原位连续观测成为可能。在 TDLAS 技术之后，离轴积分腔输出光谱 (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy, OA-ICOS) 和波长扫描光腔衰荡光谱 (Wavelength-Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy, WS-CRDS) 技术的发展也使得对大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的连续观测成为可能。但是，大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 稳定同位素观测仪器的观测精度受外界环境条件以及激光光源自身变化的影响，通常具有明显的非线性响应问题。仪器的非线性响应指仪器观测的具有恒定氢氧稳定同位素比值 ($\delta^{18}\text{O}$ 和 δD) 的不同浓度的水汽结果应该具有相同的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD ，但是表现为不同的数值即非线性的响应特征。因此，需要采用适当的标定设备和方法进行标定，观测结果才能应用。

[0007] 因此，可快速、准确的产生可跟随自然大气变化的上下区间两个浓度，且具有恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器及方法是实现大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 稳定同位素观测仪器连续或定期的标定并获取高质量数据的前提。传统的大气水汽冷阱 / 质谱仪技术并不适

于野外原位观测条件下系统的性能评价或标定。主要有以下三个原因：第一，大气水汽冷阱/质谱仪技术耗时费力；第二，易受冷阱冷凝效率所引起误差的影响；第三，也是最重要的，所采集到的水汽样品的结果只能等到质谱仪分析后才能得到，而这对于野外原位连续观测试验来说是非常不现实的。这将使原位连续观测系统的性能无法在技术上予以保证。

发明内容：

[0008] 为克服大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 稳定同位素观测仪器的非线性响应问题，克服传统的大气水汽冷阱/质谱仪技术并不适于野外原位观测条件下仪器的性能评价或标定的缺点，开发了一种具有恒定氢氧稳定同位素比值且可以跟随自然大气变化的两个不同浓度的水汽发生器及用途，可以用于大气水汽稳定同位素仪器的连续或定期的性能评价或标定，或者直接用于连续水汽浓度的发生器。

[0009] 本发明的技术方案是：

[0010] 一种恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器，包括以下六个部分：

[0011] 1) 微量滴水装置，包括液态水容器 (11) 和双向或单向微量注水装置 (15)；

[0012] 2) 蒸发装置，包括蒸发瓶 (21)、密封瓶盖 (22) 和辅助密封设备 (23) 和 (24)；

[0013] 3) 加热装置，包括加热器 (31) 和保温板 (32)；

[0014] 4) 干空气注入装置，包括精准流量控制器 (41)、除水分子筛 (42)、三通接口 (44) 和针阀 (45)；

[0015] 5) 恒定氢氧稳定同位素比值的水汽出口，包括四通接口 (52)、精准流量控制器 (53) 和 (55) 以及三通接口 (54)；

[0016] 6) 空气混合装置，包括风扇 (61)。

[0017] 所述的液态水容器 (11) 内装已知稳定同位素比值的液体水，通过双向或单向微量注水装置 (15)，与两个三通电磁阀 (14) 配合将已知稳定同位素比值的液态水注入蒸发瓶 (21) 内的蒸发块 (17) 上进行瞬间蒸发。

[0018] 所述的蒸发瓶 (21) 利用密封瓶盖 (22) 密封，密封瓶盖上四个可密封的接口通道，蒸发瓶 (21) 盖上密封盖 (22) 后再利用辅助密封装置 (23) 和 (24) 进行辅助密封；将密封后的蒸发瓶 (21) 放在加热器 (31) 上，并利用保温板 (32) 将封闭的蒸发瓶 (21) 进行加热和保温。

[0019] 所述的干空气通过精准流量控制器 (41) 后，经过除水分子筛 (42) 后通过三通接口 (44) 经过密封接口 (25) 进入蒸发瓶 (21)，部分无水干空气通过三通接口 (44) 利用针阀 (45) 分流提供给后面产生混合的水汽进使用；利用混合风扇 (61) 将蒸发瓶 (21) 内蒸发水汽和干空气进行充分混合，即获得具有已知稳定同位素比值的气态水；已知稳定同位素比值的水汽通过四通接口 (52) 同时供给精准流量控制器 (53) 和 (55)，而多余的水汽通过四通接口 (52) 的第三个通路排入大气；流过精准流量控制器 (53) 的水汽可以直接进入目标仪器；流过精准流量控制器 (55) 的水汽与通过三通接口 (54) 的少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有恒定稳定同位素比值的水汽标气，可以直接进入目标仪器。

[0020] 所述的液态水容器 (11) 为玻璃或聚四氟乙烯容器。蒸发瓶 (21) 为玻璃瓶，密封瓶盖 (22) 为聚四氟乙烯材质。加热器 (31) 可以持续加热，保持温度在 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间。干空气注入流量利用精准流量控制器 (41) 和针阀 (45) 控制；混合后水汽流量利用精准流

量控制器 (53) 和 (55) 控制。所有的通过水汽的管路连接都是利用聚四氟乙烯管连接。

[0021] 上述的水汽发生器在在发生具有恒定氢氧稳定同位素比值的不同浓度的大气水汽同位素以及大气水汽稳定同位素仪器的标定上的用途。

[0022] 技术效果：

[0023] 便于在野外安装、拆卸,可以根据需要产生不同浓度的具有恒定氢氧稳定同位素比值的水汽,用于大气水汽稳定同位素仪器的标定,实现仪器的连续或定期标定。确定和定义一种适宜野外条件的、能够独立的和及时的对该原位连续观测系统性能进行客观评价的方法。

附图说明：

[0024] 图 1 是恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器的组装示意图。

具体实施方式：

[0025] 以下描述仅表示本发明的一种具体实施方式,只是为了进一步对本发明进行说明,而不是对本发明进行限制。

[0026] 恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器,包括六个部分:第一:微量滴水装置,主要包括液态水容器 (11) 以及双向或单向微量注水装置 (15);第二:蒸发装置,主要包括蒸发瓶 (21)、密封瓶盖 (22) 和辅助密封设备 (23) 和 (24);第三:加热装置,主要包括恒温加热器 (31) 和保温板 (32);第四:干空气注入装置,主要包括精准流量控制器 (41)、除水分子筛 (42)、三通接口 (44) 和针阀 (45);第五:恒定氢氧稳定同位素比值的水汽出口,主要包括四通接口 (52)、精准流量控制器 (53) 和 (55) 以及三通接口 (54);第六:空气混合装置,主要包括风扇 (61)。

[0027] 液态水容器 (11) 内装已知稳定同位素比值 (如 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD 为 -100.0%) 的液体水,通过双向或单向微量注水装置 (15) (PHD2000, harvard apparatus inc.), 与两个三通电磁阀 (14) 配合将已知稳定同位素比值的液态水注入蒸发瓶 (21) 内的蒸发台 (17) 上进行瞬间蒸发;蒸发瓶 (21) 利用密封瓶盖 (22) 密封,密封瓶盖上四个可密封的接口通道,蒸发瓶 (21) 盖上密封盖 (22) 后再利用辅助密封装置 (23) 和 (24) 进行辅助密封;将密封后的蒸发瓶 (21) 放在加热器 (31) 上,并利用保温板 (32) 将封闭的蒸发瓶 (21) 进行加热和保温;无水干空气通过精准流量控制器 41 (FMA 5400/5500, Omega) 后,经过除水分子筛 (42) 后通过三通接口 (44) 经过密封接口 (25) 进入蒸发瓶 (21),部分无水干空气通过三通接口 (44) 利用针阀 (45) 控制流量提供给后面混合产生的水汽进一步混合使用;利用混合风扇 (61) 将蒸发瓶 (21) 内蒸发水汽和干空气进行充分混合,即获得具有已知稳定同位素比值 (如 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD 为 -100.0%) 的气态水;已知稳定同位素比值的水汽通过四通接口 (52) 通过两个精准流量控制器 (53) 和 (55) (FMA 5400/5500, Omega inc.), 多余的水汽通过四通接口 (52) 排入大气。流过精准流量控制器 (53) 的水汽可以直接进入目标仪器,流过精准流量控制器 (55) 的水汽与通过三通接口 (54) 的少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有恒定稳定同位素比值的水汽标气,可以直接进入目标仪器。

[0028] 液态水容器 (11) 内装已知稳定同位素比值 (如 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD

为 -100.0%) 的液体水。液态水容器 (11) 的底端安装一个两通阀 (13) 控制液态水容器 (11) 内的液态水的流出。液态水容器 (11) 安装时底端略高于双向或单向微量注水装置 (15), 以便液态水 (12) 可以通过重力作用的作用通过两通阀 (13) 流出。通过双向 (或单) 向微量注水装置 (15), 与两个三通电磁阀 (14) 配合, 将已知稳定同位素比值的液态水通过密封瓶盖 (22) 上可密封的接口通道注入蒸发瓶 (21) 内的蒸发块 (17) 进行蒸发。所有连接都利用管路 (16) 进行连接。

[0029] 蒸发瓶 (21) 利用密封瓶盖 (22) 密封, 密封瓶盖上四个可密封的接口通道。四个可密封的接口通道分别用于风扇电源线进口, 干空气进口、液态水进口和混合水汽出口。蒸发瓶 (21) 盖上密封盖 (22) 后再利用辅助密封装置 (23) 和 (24) 进行密封。密封装置 (23) 为两块面积大于蒸发瓶 (21) 底部的金属平板, 一块留有四个可以与密封瓶盖 (22) 的四个密封接口 (25) 相匹配圆孔的金属平板, 另外一块是完整的金属平板。用四个长螺丝 (24) 和上下两个金属平板 (23) 将利用密封瓶盖 (22) 密封的蒸发瓶 (21) 进一步压紧密封。

[0030] 将密封后的蒸发瓶 (21) 放在平板的恒温加热器 (31) 上。加热器 (31) 可以持续加热, 保证滴入蒸发瓶的水汽瞬间蒸发。利用四块保温板 (32) 将蒸发瓶 (21) 封闭进行保温。利用软布等材料密封保温板 (32) 和金属平板 (32) 的交接处进行保温。

[0031] 利用精准流量控制器 (41) 控制进入蒸发瓶 (21) 的无水干空气的流量。无水干空气需要经过除水分子筛 (42) 进一步除水后, 后通过三通接口 (44) 经过密封接口 (25) 进入蒸发瓶 (21)。进入蒸发瓶 (21) 的无水干空气直接注到蒸发瓶 (21) 的底部。部分无水干空气通过三通接口 (44) 利用针阀 (45) 控制流量提供给后面混合产生的水汽进一步混合使用。所有连接都利用管路 (43) 进行连接。

[0032] 将混合风扇 (61) 固定蒸发瓶 (21) 的底部, 并靠近瓶壁。利用电源线 (62) 通过密封瓶盖 (22) 上可密封的接口通道进入蒸发瓶 (21) 内给混合风扇 (61) 供电。利用混合风扇 (61) 将蒸发瓶 (21) 内蒸发水汽和干空气进行充分混合, 获得具有已知稳定同位素比值 (如 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD 为 -100.0%) 的气态水。

[0033] 蒸发瓶 (21) 内混合风扇 (61) 混合的已知稳定同位素比值的水汽通过四通接口 (52) 后分别通过两个精准流量控制器 (53) 和 (55), 利用精准流量控制器 (53) 和 (55) 控制进入水汽流量。流过精准流量控制器 (53) 的水汽可以直接进入目标仪器。流过精准流量控制器 (55) 的水汽与通过三通接口 (54) 的少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有恒定稳定同位素比值的水汽标气, 可以直接进入目标仪器。无水干空气进入蒸发瓶 (21) 的流量要明显大于通过精准流量控制器 (53) 和 (55) 的水汽流量。所有连接都利用管路 (51) 进行连接。多余的水汽可以通过四通接口 (52) 排入大气。或者, 多余的水汽可以进入其它目标仪器是实现多个仪器的同时标定、或进一步与少量无水干空气混合产生水汽浓度梯度标气、或进入水汽浓度分析仪监测水汽浓度。

[0034] 本发明进一步提供一种恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器的用途:

[0035] 液态水容器 (11) 内装已知稳定同位素比值 (如 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD 为 -100.0%) 的液体水 (12)。液态水容器 (11) 的底端安装一个两通阀 (13) 控制液态水容器内的液态水的流出。液态水容器应保持不完全状态密闭以确保与大气保持微弱的连通, 从而保证短期内液态水蒸发导致的同位素分馏可以忽略不计。同时可以保证容器内的液态水流动不会产生负压并维持正压, 以便液态水可以通过重力作用的作用通过两通阀 (13)

流出。液态水容器 (11) 安装时底端略高于双向或单向微量注水装置 (15)。利用双向微量注水装置 (15) 与三通电磁阀 (14) 配合可以实现连续的微量注水。通过双向或单向微量注水装置 (15) 以 $1 \sim 14 \mu\text{L min}^{-1}$ 的速度将已知稳定同位素比值的液态水通过密封瓶盖上可密封的接口通道 (22) 注入蒸发瓶 (21) 内的蒸发块 (17)。蒸发瓶 (21) 内的液态水将会瞬间蒸发成气态水, 因此, 气态水与液态水具有相同的稳定同位素比值。

[0036] 蒸发瓶 (21) 利用密封瓶盖 (22) 密封, 密封瓶盖 (22) 上有四个可密封的接口通道 (25)。四个可密封的接口通道 (25) 分别用于风扇电源线进口, 干空气进口、混合水汽出口和液态水进口。蒸发瓶 (21) 盖上密封盖 (22) 后再利用辅助密封装置 (23、24) 和进行密封。密封装置 (23) 为两块面积大于蒸发瓶底部的金属平板 (23), 一块是留有四个与密封瓶盖 (22) 的四个可密封的接口通道 (25) 相匹配圆孔的金属平板, 另外一块就是金属平板。用四个特制长螺丝 (24) 和上下两个金属平板 (23) 将利用密封瓶盖 (22) 密封的蒸发瓶 (21) 进一步压紧密封。所有安装完成时, 可以封闭四个可密封的接口通道中的三个, 利用另外一个接高压气瓶, 气压达到 20psi 后关闭气瓶, 检查装置是否漏气即是否可以维护气压不变。

[0037] 将密封后的蒸发瓶 (21) 放在平板恒温加热器 (31) 上。加热器 (31) 可以持续加热, 保持温度在 $95 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间某一恒定温度, 保证滴入蒸发瓶 (21) 的水汽瞬间蒸发。利用四块保温板 (24) 对蒸发瓶 (21) 进行保温。同时利用软布等材料将管路与蒸发瓶 (21) 结合部位进行覆盖保温。可以在瓶盖 (22) 处和瓶底处安装两个热电偶监测蒸发瓶 (21) 的实际温度。

[0038] 利用精准流量控制器 (41) 控制进入蒸发瓶 (21) 的 99.999% 的无水干空气的流量。流量应该大于设定的进入仪器的标定气体流量, 保持在 $300 \sim 2000 \text{ml min}^{-3}$ 范围内。无水干空气需要经过除水分子筛 (42) 进一步除水后, 后通过三通接口 (44) 经过密封接口 (22) 进入蒸发瓶 (21)。进入蒸发瓶 (21) 的无水干空气直接注到蒸发瓶 (21) 的底部。部分无水干空气通过三通接口 (44) 利用针阀控 (45) 制流量提供给后面混合产生的水汽进一步混合使用。

[0039] 将混合风扇 (61) 固定蒸发瓶 (21) 的底部, 并靠近瓶壁。利用电源线 (62) 通过密封瓶盖 (22) 上可密封的接口通道 (25) 进入蒸发瓶 (21) 内给混合风扇 (61) 供电。利用混合风扇 (61) 将蒸发瓶 (21) 内蒸发水汽和干空气进行充分混合, 获得具有已知稳定同位素比值 (如 $\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD 为 -100.0%) 的气态水。

[0040] 蒸发瓶 (21) 内利用混合风扇 (61) 混合的已知稳定同位素比值的水汽通过四通接口 (52) 后分别通过两个精准流量控制器 (53、55), 利用精准流量控制器控制 (53、55) 进入水汽流量。这里以产生两个跨度的标准校正气 (S1 和 S2) 为例。定量的干空气进入蒸发瓶 (21) 与定量的液态水蒸发的水汽混合, 混合后产生的湿空气为校正气 S2, 建议其水汽混合比将高于仪器观测的大气水汽混合比的 5% 左右。水汽 S2 浓度可以根据液态水量和干空气量调节, 产生不同浓度的水汽。流过精准流量控制器 (53) 的水汽 S2 可以直接进入目标仪器。

[0041] 流过精准流量控制器 (55) 的水汽与通过三通接口 (54) 的少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有恒定稳定同位素比值的水汽标气 S1, 建议其水汽混合比将低于大气水汽混合比的 5% 左右。水汽 S1 也可以直接进入目标仪器。无水干空气进入蒸发瓶 (21) 的流量要明显大于通过精准流量控制器 (53、55) 的水汽流量。多余的水汽可以通过四

通接口 (52) 排入大气。或者, 多余的水汽可以进入其它目标仪器是实现多个仪器的同时标定、或进一步与少量无水干空气混合产生水汽浓度梯度标气、或进入水汽浓度分析仪监测水汽浓度。

[0042] 所有通过水汽的连接都利用聚四氟乙烯 (Polytetrafluoroethene, 简称 Teflon) 管路进行连接。聚四氟乙烯管对 H_2^{18}O , HD^{16}O 和 H_2^{16}O 没有吸附作用, 即不会导致同位素分馏效应的发生。

[0043] 大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 标定的计算方法: 因为蒸发瓶内液态水的瞬间蒸发, 那么校正气 S2 和 S1 与滴水泵的液态水具有相同的同位素比值 ($\delta^{18}\text{O}$ 为 -10.00% 和 δD 为 -100.0%)。利用恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器产生两个湿度跨度的标定气 (S2 和 S1) 跟踪外界大气水汽浓度变化。零点标定可以直接利用通过分子筛的 99.999% 的干空气直接供给。

[0044] 如前所述, 大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 稳定同位素观测仪器的观测精度受外界环境条件以及激光光源自身变化的影响, 因此无法准确地确定 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的真值。客观需要利用恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器产生的标气 S1、S2 和零气进行在线标定, 对观测数据进行校正可以得到大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的真值。

[0045] 大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 的校正分为两个步骤。假设 x_i 为该系统第 i 个进气口未校正的水汽摩尔混合比 ($i = 1, 2, 3, 4$, 分别为 S1、S2、零气和外界大气), 而 x'_i 为未校正的微量气体 (H_2^{18}O 或 HDO) 的摩尔混合比 ($i = 1, 2, 3, 4$, 分别为 S1、S2、零气和外界大气)。

[0046] 因此, 如果 S1 用作校正气时, 大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 或 δD 可以表示为

$$[0047] \quad R_1 = R_d \frac{x'_4 - x'_3}{x'_1 - x'_3} \frac{x_1 - x_3}{x_4 - x_3} \quad (2a)$$

[0048] 或者 S2 用作校正气时, 大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 或 δD 也可以表示为,

$$[0049] \quad R_2 = R_d \frac{x'_4 - x'_3}{x'_2 - x'_3} \frac{x_2 - x_3}{x_4 - x_3} \quad (2b)$$

[0050] 这里 R_d 为液态水容器内液态校正水 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 D/H 的摩尔比值。校正后的结果可以转换为 δ 符号表示,

$$[0051] \quad \delta_1 = (R_1/R_{\text{std}} - 1) \times 1000\% \quad (3a)$$

[0052] 和

$$[0053] \quad \delta_2 = (R_2/R_{\text{std}} - 1) \times 1000\% \quad (3b)$$

[0054] 其中 R_1 和 R_2 是 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 D/H 摩尔比, R_{std} 是标准物质的 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 或 D/H 摩尔比, 目前通常采用维也纳 (Vienna) 标准平均海水 (V-SMOW), 其中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 为 0.0020052, D/H 为 0.00015576。以 δ 形式表示的同位素比值的单位是千分之一 ($\%$)。

[0055] 为进一步降低大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 稳定同位素观测仪器的非线性误差, 利用 δ_1 和 δ_2 进行线性内插来获得真正的大气水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 或 δD ,

$$[0056] \quad \delta_v = \delta_1 + \frac{(\delta_2 - \delta_1)}{(x_2 - x_1)} (x_4 - x_1) \quad (4)$$

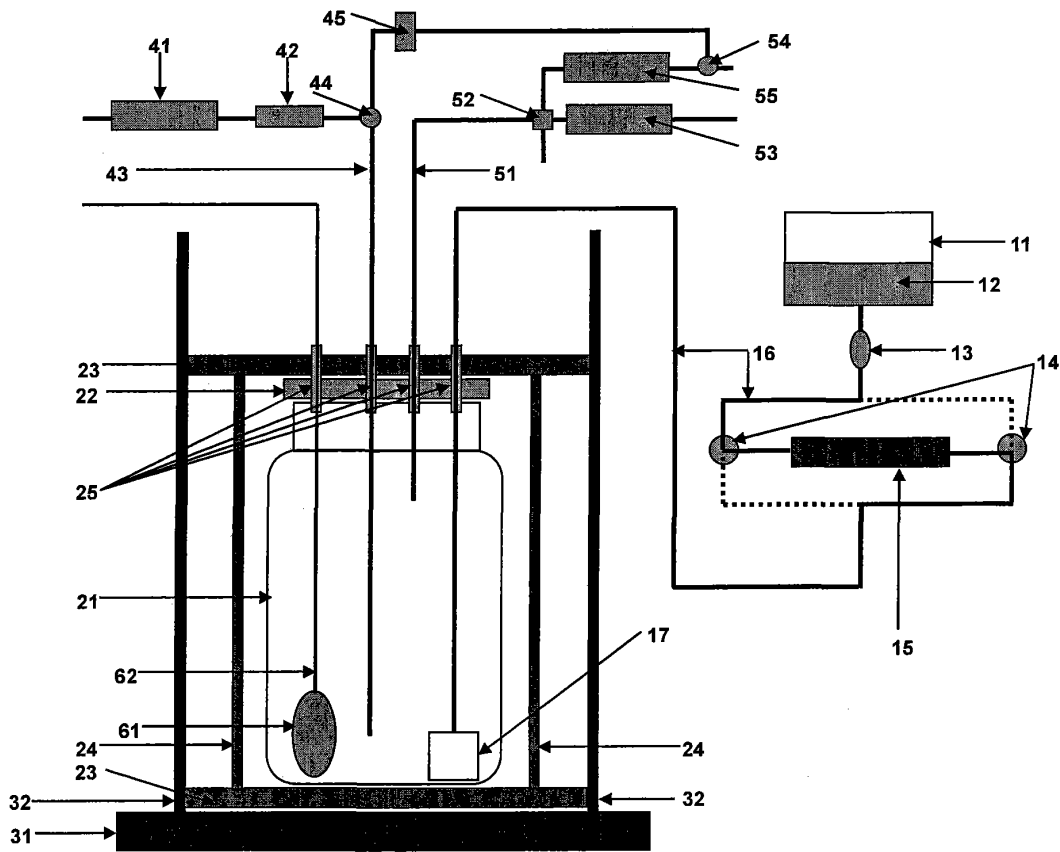


图 1