

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102175817 B

(45) 授权公告日 2012.10.17

(21) 申请号 201110004555.X

(22) 申请日 2011.01.11

(73) 专利权人 中国科学院地理科学与资源研究所

地址 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 于贵瑞 李胜功

(51) Int. Cl.

G01N 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件

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 卷第 1607-1611 页.

John M. Bakera et al..A simple, accurate, field-portable mixing ratio generator and Rayleigh distillation device. 《Agricultural and Forest Meteorology》.2010, 第 150 卷第 1607-1611.

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), 第 41-42 页.

谢继红等. 热泵干燥装置的技术经济及环境分析. 《节能》.2006, (第 1 期), 第 31-34 页.

P. Sturm et al..Water vapor 2H and 18O

measurements using off-axis integrated cavity output spectroscopy. 《Atmos. Meas. Tech. Discuss.》.2009, 第 2 卷第 2055 - 2085 页.

Lixin Wang et al..On the calibration of continuous, high-precision d18O and d2H measurements using an off-axis integrated cavity output spectrometer. 《Rapid Commun. Mass Spectrom》.2009, 第 23 卷第 530 - 536 页.

Xue-Fa Wen et al..Continuous measurement of water vapor D/H and 18O/16O isotope ratios in the atmosphere. 《Journal of Hydrology》.2008, 第 349 卷第 489 - 500 页.

何建国等. 室内高效除湿方法的探索及装置研究. 《宁夏大学学报 (自然科学版)》.2006, 第 27 卷 (第 1 期), 第 31-34 页.

XUHUI LEE et al..In Situ Measurement of the Water Vapor 18O/16O Isotope Ratio for Atmospheric and Ecological Applications. 《JOURNAL OF ATMOSPHERIC AND OCEANIC TECHNOLOGY》.2005, 第 22 卷第 555-565 页.

审查员 邹吉承

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

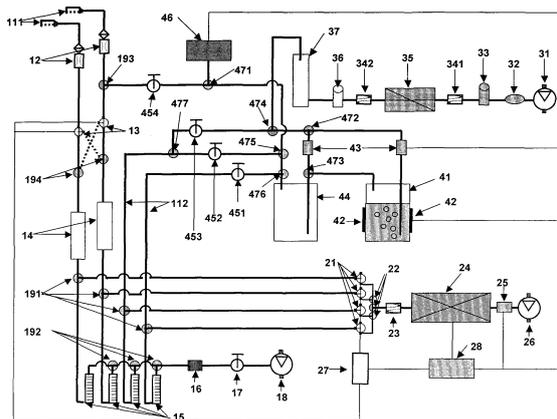
(54) 发明名称

水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置与用途

(57) 摘要

本发明涉及大气学、水文学和生态学机械领域,具体提供了一种水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置,包括水汽采样装置、水汽分析装置、干空气制造装置、平衡水汽发生器。该装置可以根据需要产生水汽 H2O 浓度梯度及其水汽稳定同位素 H2 18O 和 HDO 浓度梯度,从而模拟水汽 δ 18O 和 δ D 同位素通量。可以用于大气水汽 δ 18O 和 δ D 同位素比值和通量的连续或定期的性能评价或标定。

CN 102175817 B



1. 一种水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置,其特征在于包括水汽采样装置、水汽分析装置、干空气制造装置和平衡水汽发生器;

1) 水汽采样装置,包括两个大气水汽样品采样口(111)和两个校正气进气管(112)、两个三通电磁阀(13)、两个气体缓冲瓶(14)、四个流量计(15)、气压表(16)、针阀(17)和旁路气泵(18);

2) 水汽分析装置,包括四个两通电磁阀(21)、水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 同位素分析仪(24)、精准流量控制器(25)、样品气泵(26)、继电器(27)和数据采集器(28);

3) 干空气制造装置,包括空气压缩机(31)、铜管(32)、压力阀(33)、可再生干燥器(35)和压力调节阀(36);

4) 平衡水汽发生器,包括水汽平衡装置(41)、水汽混合室(44)和水汽浓度分析仪(46)。

2. 如权利要求1所述的模拟装置,其特征在于:干空气制造装置进一步包括除水分子筛(37)。

3. 如权利要求2所述的模拟装置,其特征在于:

所述水汽采样装置中,两个大气水汽采样口(111)的气体首先经过过滤器(12),通过两个三通电磁阀(13)实现进气管路的相互切换,通过数据采集器(28)控制继电器(27)实现两个三通电磁阀(13)的开闭;两个校正气进气管(112)与平衡水汽发生器连接;两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路与水汽分析装置相连接;

所述的水汽分析装置中,两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路的样品或标定气体通过四个两通电磁阀(21)与水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 同位素分析仪(24)相连接,其中四个两通电磁阀(21)通过三个三通接头(22)串联;通过数据采集器(28)控制继电器(27)实现四个两通电磁阀(21)的开闭;所有样品或标定气体通过水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 同位素分析仪(24)前均通过过滤器(23);利用样品气泵(26)使待测气体通过水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 同位素分析仪(24);流过水汽 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta\text{D}$ 同位素分析仪(24)的气体流量利用精准流量控制器(25)控制;精准流量控制器(25)利用数据采集器(28)控制;

所述的干空气制造装置中,利用空气压缩机(31)产生压缩空气,压缩空气通过铜管(32)对压缩空气进行降温处理,利用压力阀(33)监测进气压力,压缩空气通过可再生干燥器(35)后产生干空气,利用压力调节阀(36)控制输出干空气,输出的干空气气体进一步通过除水分子筛(37)干燥;

所述的平衡水汽发生器中,将已知稳定同位素比值的液态水注入水汽平衡装置(41);干空气制造装置产生的一部分无水干空气通过精准流量控制器(43)进入水汽平衡装置(41)底部产生气泡并达到饱和,从而产生饱和水汽;利用两个温度传感器(42)监测水汽平衡装置(41)的温度;干空气制造装置产生的另一部分无水干空气通过精准流量控制器(43)进入水汽混合室(44)与水汽平衡装置(41)产生的饱和水汽在水汽混合室(44)混合;水汽混合室(44)混合的另一部分水汽直接作为标定气体进入校正气进气管(112),而水汽混合室(44)混合的部分水汽与少量干空气进一步混合作为水汽标定气体进入另一校正气进气管(112);此外,水汽混合室(44)混合的另一部分少量水汽与两个样品进气口(111)中的一个进行气体混合,进入水汽分析装置;精准流量控制器(43)和温度传感器(42)都利用数据采集器(28)控制。

4. 如权利要求 3 所述的模拟装置,其特征在于:

两个大气水汽样品采样口 (111) 和两个校正气进气管 (112) 的气体流量利用四个流量计 (15) 监测,而气体压力利用气压表 (16) 监测,同时利用针阀 (17) 调节气体流量和压力;利用旁路气泵 (18) 使两个大气水汽样品采样口 (111) 和两个校正气进气管 (112) 的气体保持同步;两个大气水汽样品采样管路中的其中一个管路与平衡水汽发生器产生的混合水汽相连接。

5. 如权利要求 3 所述的模拟装置,其特征在于:所述的水汽平衡装置 (41) 和水汽混合室 (44) 为玻璃或聚四氟乙烯容器。

6. 如权利要求 3-5 任一所述的模拟装置,其特征在于:干空气制造装置产生的无水干空气的水汽浓度小于 10ppm。

7. 如权利要求 3-5 任一所述的模拟装置,所述的水汽混合室 (44) 混合的另一部分少量水汽与两个样品进气口 (111) 中的一个进行气体混合,混合水汽量占样品气体的比例为 3 ~ 5%。

8. 权利要求 1-7 任一所述模拟装置的用途。

9. 如权利要求 8 所述的用途,其特征在于所述的模拟装置用于模拟野外自然条件下水汽  $H_2O$  浓度梯度和 / 或水汽稳定同位素  $H_2^{18}O$  和  $HDO$  浓度梯度,或者大气水汽  $\delta^{18}O$  和  $\delta D$  同位素比值或通量的连续或定期的性能评价或标定。

## 水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置与用途

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及大气学、水文学和生态学机械领域，具体涉及水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值的标定、水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的模拟装置及其用途。

### 背景技术：

[0002] 由于同位素效应的存在， $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ， $\text{HD}^{16}\text{O}$  和  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  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  $\delta$  值来表示，

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

[0004] 其中 R 是  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  或 D/H 摩尔比， $R_{\text{VSMOW}}$  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  $\delta$  形式表示的同位素比值的单位是千分之一 (‰)。

[0005] 以往的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  研究几乎都依靠大气水汽冷阱 / 同位素质谱仪技术，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。首先，利用冷阱技术将大气中水汽凝结成液态水后收集入样品瓶。如果样品收集效率达不到 100%，那么收集的液态水  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  将比气态水  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  略重，这是因为大气水汽中  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  和  $\text{HD}\text{O}$  会优先凝结。样品收集的效率取决于冷阱装置的设计、冷阱温度和空气湿度。当大气湿度较低时，这种效应将会更严重。冷阱装置温度不够冷或过冷都会导致收集的液态水  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  过重，实际的偏差取决于冷阱装置的设计和气流参数的设置。如果冷阱装置温度不够低，可以基于冷阱装置的实际温度利用瑞利分馏方程进行校正。如果冷阱装置温度过低，目前还没可行的校正方法。其次，将收集样品利用同位素质谱仪分析。一般来说，同位素质谱仪  $\delta\text{D}$  的分析精度可以达到 1‰，而  $\delta^{18}\text{O}$  的分析精度可以达到 0.1‰。大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  测定的精度和准确性受样品收集效率和仪器分析精度的双重制约。

[0006] 关于大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值和通量研究，由于目前的采样与分析的仪器和技术的限制，几乎所有研究都局限于短期集中试验和较粗时间分辨率的条件。由于测定的水汽样品量是非常有限的，这限制了大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  在不同生态系统、区域和全球尺度的植被 / 大气相互作用方面的研究。虽然，已有几个研究利用微气象学通量梯度技术观测生态系统蒸散  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量。但是，生态系统大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素梯度很小，大约为 0.1-0.3‰，与大气水汽冷阱 / 同位素质谱仪技术的精度是同量级的，这也极大地限制了氢氧稳定同位素技术在生态系统生态过程研究中的广泛应用。

[0007] 近年来，稳定同位素红外光谱 (IRIS) 技术的发展使大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  的原位连续观测成为可能，使其成为代替传统稳定同位素质谱 (IRMS) 技术的一种有效选择。目前，最少 3 种商业化的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素观测仪器 (IRMS) 已经开始广泛应用，包括调制式半导体激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS, Campbell Scientific Inc., Logan, UT)、波长扫描光腔衰荡光谱 (Wavelength-Scanned

Cavity Ring Down Spectroscopy, WS-CRDS, Picarro Inc., Sunnyvale, CA) 和离轴积分腔输出光谱 (Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy, OA-ICOS, Los Gatos Research, Mountain View, CA)。此外,也有一些尚未商业化的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  科研仪器在开发和应用之中。但是,大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素红外光谱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  $\delta\text{D}$ ) 的不同浓度的水汽结果应该具有相同的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$ ,但是表现为不同的数值即非线性的响应特征。仪器的非线性响应问题对水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的观测精度的影响更为严重。特别是目前还没有商业化的装置和方法对大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素红外光谱仪的  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值和通量的观测精度进行客观评价。在以前的研究中,见“恒定氢氧稳定同位素比值的水汽发生器及用途(发明专利受理号:201010223551.6)”所述,我们已经开发了一种水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值的标定技术和方法,但是,尚无法实现水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的测试与评价。

[0008] 因此,客观需要采用适当的装置和方法通过模拟野外自然条件下水汽  $\text{H}_2\text{O}$  浓度梯度及其水汽稳定同位素  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  和  $\text{HD}\text{O}$  浓度梯度实现水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的模拟,从而实现大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素观测仪器的稳定同位素通量的测试与评价。这里,我们开发了一种可快速、动态和准确的模拟野外自然条件下水汽  $\text{H}_2\text{O}$  浓度梯度及其  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  和  $\text{HD}\text{O}$  浓度梯度,从而模拟水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的装置与方法。通过该装置和方法可以客观评价水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的观测精度,其是实现野外自然条件下的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量观测并获取高质量数据的前提。

#### 发明内容:

[0009] 为确定大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的观测精度并获取高质量数据,这里提供了一种可快速、动态和准确的模拟野外自然条件下水汽  $\text{H}_2\text{O}$  浓度梯度及其水汽稳定同位素  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  和  $\text{HD}\text{O}$  浓度梯度,从而模拟水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的装置及其用途。同时,也提供了一种新的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值的标定方法。可以用于大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值和通量的连续或定期的性能评价或标定。

[0010] 本发明提供如下技术方案:

[0011] 一种水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置,包括水汽采样装置、水汽分析装置、干空气制造装置和平衡水汽发生器。

[0012] 更具体的包括:

[0013] 1) 水汽采样装置,包括两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112、两个三通电磁阀 13、两个气体缓冲瓶 14、四个流量计 15、气压表 16、针阀 17 和旁路气泵 18;

[0014] 2) 水汽分析装置,包括四个两通电磁阀 21、水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24、精准流量控制器 25、样品气泵 26、继电器 27 和数据采集器 28;

[0015] 3) 干空气制造装置,包括空气压缩机 31、铜管 32、压力阀 33、可再生干燥器 35、压力调节阀 36;为了使空气更加干燥,可进一步包括除水分子筛 37。

[0016] 4) 平衡水汽发生器,包括水汽平衡装置 41、水汽混合室 44 和水汽浓度分析仪 46。

[0017] 所述水汽采样装置中,两个大气水汽采样口 111 的气体首先经过过滤器 12,通过

两个三通电磁阀 13 实现进气管路的相互切换,通过数据采集器 28 控制继电器 27 实现两个三通电磁阀 13 的开闭;两个校正气进气管 112 与平衡水汽发生器连接;两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路与水汽分析装置相连接。

[0018] 更进一步的,两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112 的气体流量利用四个流量计 15 监测,而气体压力利用气压表 16 监测,同时利用针阀 17 调节气体流量和压力;利用旁路气泵 18 使两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112 的气体保持同步;两个大气水汽样品采样管路中的其中一个管路与平衡水汽发生器产生的混合水汽相连接。

[0019] 所述的水汽分析装置中,两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路的样品或标定气体通过四个两通电磁阀 21 与水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 相连接,其中四个两通电磁阀 21 通过三个三通接头 22 串联;通过数据采集器 28 控制继电器 27 实现四个两通电磁阀 21 的开闭;所有样品或标定气体通过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 前均通过过滤器 23;利用样品气泵 26 使待测气体通过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24;流口水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 的气体流量利用精准流量控制器 25 控制;精准流量控制器 25 利用数据采集器 28 控制。

[0020] 所述的干空气制造装置中,利用空气压缩机 31 产生压缩空气,压缩空气通过铜管 32 对压缩空气进行降温处理,利用压力阀 33 监测进气压力,压缩空气通过可再生干燥器 35 后产生干空气,利用压力调节阀 36 控制输出干空气。为确保所产生的干空气更加干燥,输出的干空气气体可进一步通过除水分子筛 37 进一步干燥。

[0021] 所述的平衡水汽发生器中,将已知稳定同位素比值的液态水注入水汽平衡装置 41;干空气制造装置产生的一部分无水干空气通过精准流量控制器 43 进入水汽平衡装置 41 底部产生气泡并达到饱和,从而产生饱和水汽;利用两个温度传感器 42 监测水汽平衡装置 41 的温度;干空气制造装置产生的另一部分无水干空气通过精准流量控制器 43 进入水汽混合室 44 与水汽平衡装置 41 产生的饱和水汽在水汽混合室 44 混合;水汽混合室 44 混合的一部分水汽直接作为标定气体 1 进入校正气进气管 112,而水汽混合室 44 混合的另一部分水汽与少量干空气进一步混合作为水汽标定气体 2 进入另外一个校正气进气管 112;水汽混合室 44 混合的另一部分少量水汽与两个样品进气口 111 中的一个进行混合,进入水汽分析装置;精准流量控制器 43 和温度传感器 42 都利用数据采集器 28 控制。

[0022] 上述的水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置的用途,具体用于模拟野外自然条件下水汽  $\text{H}_2\text{O}$  浓度梯度和 / 或水汽稳定同位素  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{D}_2\text{O}$  浓度梯度,或者大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值或通量的连续或定期的性能评价或标定。

[0023] 本发明提供的模拟装置及其用途具有如下的技术效果:旁路气泵和样品气泵的设计有效的剔除了分析气体气路转换时所造成的压力短暂变化的影响;干空气制造系统可以产生水汽浓度小于 10ppm 的干空气,可以满足干空气供应的需要;开发了一种新的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值的标定方法;便于野外与室内安装、拆卸,根据需要可快速、动态和准确的模拟野外自然条件下水汽  $\text{H}_2\text{O}$  浓度梯度及其水汽稳定同位素  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{D}_2\text{O}$  浓度梯度,从而模拟水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  稳定同位素通量,实现大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量观测精度的连续或定期评价。确定和定义一种适宜野外和室内条件的、能够独立的和及时的用于大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值和通量的连续或定期的性能评价或标定。

**附图说明：**

[0024] 图 1 是水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置的组装示意图。

[0025] 图中粗直线表示聚四氟乙烯管。细直线表示传感器的连接导线。

**具体实施方式：**

[0026] 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。

[0027] 水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置，包括以下四个部分：1) 水汽采样装置，包括两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112、两个过滤器 12、两个三通电磁阀 13、两个气体缓冲瓶 14、四个流量计 15、气压表 16、针阀 17 和旁路气泵 18；2) 水汽分析装置，包括四个两通电磁阀 21、过滤器 23、水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24、精准流量控制器 25、样品气泵 26、继电器 27 和数据采集器 28；3) 干空气制造装置，包括空气压缩机 31、铜管 32、压力阀 33、可再生干燥器 35、压力调节阀 36 和除水分子筛 37；4) 平衡水汽发生器，包括水汽平衡装置 41、水汽混合室 44 和水汽浓度分析仪 46。

[0028] 如图 1 所示，两个进气口位于装置的左边，为大气水汽样品采样口 111，右边的两个进气管为校正气进气管 112。左边的两个大气水汽采样口 111 的气体首先经过过滤器 12，可以通过两个三通电磁阀 13 与两个三通接口 194 实现进气管路的相互切换；通过数据采集器 28 (CR1000, Campbell Scientific Inc.) 控制继电器 27 实现两个三通电磁阀 13 的开闭；两个大气水汽采样口 111 的气体通过两个气体缓冲瓶 14。两个校正气进气管 112 与平衡水汽发生器连接。

[0029] 两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112 的气体流量利用四个流量计 15 监测，而气体压力利用气压表 16 监测，同时可以利用针阀 17 调节气体流量和压力；利用旁路气泵 18 使两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112 的气体保持同步；两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路通过四个三通接口 191 与水汽分析装置的四个两通电磁阀 21 相连接；两个大气水汽样品采样管路中的右侧管路利用一个三通接口 193 与平衡水汽发生器产生的混合水汽相连接。

[0030] 两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路的样品或标定气体（校正气体）通过四个两通电磁阀 21 与水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 相连接，其中四个两通电磁阀 21 通过三个三通接头 22 串联；通过数据采集器 28 控制继电器 27 实现四个两通电磁阀 21 的开闭；所有样品或标定气体通过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 (TGA100A, Campbell Scientific Inc., Logan, UT；P1115i 或 P 1102i, Picarro Inc., Sunnyvale, CA；DLT100, Los Gatos Research, Mountain View, CA) 前均通过过滤器 23；利用样品气泵 26 使待测气体通过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24；流过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 的气体流量利用精准流量控制器 25 (FMA5400/5500, Omega Inc.) 控制；精准流量控制器 25 利用数据采集器 28 控制。

[0031] 利用空气压缩机 31 (DAA-V110-GD, Gast Inc.) 产生压力达到 50psi 的压缩空气；将压缩空气通过一段铜管 32 对压缩空气进行降温处理；利用压力阀 33 监测进气压力，同时利用压力阀 33 将压缩空气压力控制在 50psi；压缩空气通过可再生干燥器 35 (MDH1-FLE,

Twin Tower Engineering Inc.) 后产生干空气;利用压力调节阀 36 控制输出干空气,压力设置为 2psi;为确保所产生的干空气更加干燥,输出的干空气气体通过除水分子筛 37 进一步干燥。压缩空气通过可再生干燥器前经过过滤器 341,而通过后经过过滤器 342。

[0032] 干空气制造装置产生的无水干空气经过三通接口 474 分为三部分供给平衡水汽发生器使用,一部分进入水汽平衡装置 41,一部分进入水汽混合室 44,另一部分直接进入校正气进气管 112 中的一个进气管。将已知稳定同位素比值(如  $\delta^{18}\text{O}$  为  $-10.00\%$  和  $\delta\text{D}$  为  $-100.0\%$ ) 的液态水注入水汽平衡装置 41;一部分无水干空气经三通接口 474 和 472 通过精准流量控制器 43(FMA 5400/5500, Omega Inc.) 进入水汽平衡装置 41 底部产生气泡并达到饱和,从而产生饱和水汽;利用两个温度传感器 42 监测水汽平衡装置 41 的温度,因此,可以获得所产生饱和水汽的稳定同位素比值;另一部分无水干空气经三通接口 474 和 472 通过精准流量控制器 43(FMA 5400/5500, Omega Inc.) 进入水汽混合室 44 与水汽平衡装置 41,水汽平衡装置 41 产生的饱和水汽经三通接口 473 在水汽混合室 44 混合;水汽混合室 44 混合的部分水汽直接作为标定气体 1 经三通接口 476 和针阀 451 进入校正气进气管 112,而部分水汽经三通接口 475 和针阀 452 与经针阀 453 注入的无水干空气在三通接口 477 混合进入校正气进气管 112,这里与少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有相同稳定同位素比值的水汽直接作为标定气体 2。可见,这里提供了一种新的大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值的标定方法。水汽混合室 44 混合的少量水汽经三通接口 471、针阀 454 和三通接口 193 与两个样品进气口 111 中的一个进行混合,可以产生水汽浓度梯度及其水汽稳定同位素浓度梯度,从而产生水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  稳定同位素通量,同时多余的气体通过水汽浓度分析仪 46 测定水汽浓度并排到大气中;精准流量控制器 43、温度传感器 42 和水汽浓度分析仪 46 都利用数据采集器 28 控制。水汽平衡装置 41 和水汽混合室 44 为玻璃或聚四氟乙烯容器。

[0033] 本发明进一步提供一种水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置的用途:

[0034] 左边的两个大气水汽采样口 111 的气体首先经过过滤器 12,防止灰尘等空气内杂质的影响;两个大气水汽采样口 111 的气体可以通过两个三通电磁阀 13 实现进气管路的切换,从而剔除进气管路差异对稳定同位素通量观测的影响;通过数据采集器 28 控制继电器 27 实现两个三通电磁阀 13 的开闭实现气路的切换;气体进一步通过两个气体缓冲瓶 14,减少气体的湍流脉动影响同时减少观测气体的不同步;两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112 的气体流量利用四个流量计 15 监测,两个采样进气管路气体流量设置为  $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,两个标气管路气体流量设置为  $0.3\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;旁路的气体压力利用气压表 16 监测,同时可以利用针阀 16 调节旁路气体流速和压力;利用旁路气泵 18 使两个大气水汽样品采样口 111 和两个校正气进气管 112 的观测气体保持同步,剔除观测气体不同步的影响;两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路通过四个三通接口 191 与水汽分析装置的四个两通电磁阀 21 连接;两个大气水汽样品采样管路中的右侧管路利用一个三通接口 193 与平衡水汽发生器产生的混合水汽相连接。水汽稳定同位素通量测试中,一个大气水汽样品进气口通过 100% 室内空气,而另一个大气水汽样品进气口通过 95~97% (优选 96%) 室内空气和 3~5% (优选 4%) 的平衡水汽发生装置产生的湿空气,可以产生  $0.3\text{--}0.5\text{mmol}\cdot\text{mol}^{-1}$  的水汽浓度梯度和 0.1~0.3% 的水汽稳定同位素比值梯度。

[0035] 两个大气水汽样品采样管路和两个校正气进气管路的样品或标定气体(校正气

体)通过四个两通电磁阀 21 与水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 相连接,其中四个两通电磁阀 21 通过三个三通接头 22 串联;通过数据采集器 28 控制继电器 27 实现四个两通电磁阀 21 的开闭;所有样品或标定气体通过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24(TGA100A, Campbell Scientific Inc., Logan, UT; P1115i 或 P1102i, Picarro Inc., Sunnyvale, CA; DLT100, Los Gatos Research, Mountain View, CA) 前通过过滤器 23,防止污染水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24;利用样品气泵 26 使待测气体通过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24;旁路气泵 18 和样品气泵 26 的设计有效的剔除了进气管的气路转换时所造成的压力短暂变化的影响;流过水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素分析仪 24 的气体流量利用精准流量控制器 25(FMA 5400/5500, Omega Inc.) 控制;样品气体的流量控制为  $0.2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ;精准流量控制器 25 利用数据采集器 28 控制。

[0036] 利用空气压缩机 31(DAA-V110-GD, Gast Inc.) 产生压力达到 50psi 的压缩空气;将压缩空气通过一段铜管 32 对压缩空气进行降温处理;利用压力阀 33 监测进气口的气体压力,同时利用压力阀 33 将压缩空气压力控制在 50psi;压缩空气通过可再生干燥器 35(MDH1-FLE, TwinTower Engineering Inc.) 后产生干空气,理论上可再生干燥器 35 可以将使空气的露点降到  $-100\text{F}$ ;利用压力调节阀 36 控制输出干空气,压力设置为 2psi;为确保所产生的干空气更加干燥,输出的干空气气体通过除水分子筛 37 进一步干燥,确保产生的干空气中的水汽浓度小于 10ppm 以满足实际观测的需要。

[0037] 干空气制造装置产生的无水干空气可分为三部分供给平衡水汽发生器使用,一部分进入水汽平衡装置 41,一部分进入水汽混合室 44,另一部分直接进入校正气进气管 112 中的一个进气管。将已知稳定同位素比值(如  $\delta^{18}\text{O}$  为  $-10.00\%$  和  $\delta\text{D}$  为  $-100.0\%$ ) 的液态水注入水汽平衡装置 41;部分无水干空气通过精准流量控制器 43(FMA 5400/5500, Omega Inc.) 后进入水汽平衡装置 41 底部并产生气泡,从而产生饱和水汽;把两个温度传感器 42 固定在水汽平衡装置 41 两边,同时利用保温材料将水汽平衡装置 41 包裹起来,降低水汽平衡装置 41 的温度变化,或者增加温度控制设备控制水汽平衡装置 41 的温度变化,如这里可以用商业化的露点发生器(LI610, Licor Inc., Lincoln, NE, USA) 代替水汽平衡装置 41,但是露点发生器(LI610, Licor Inc., Lincoln, NE, USA) 的水箱体积较小。利用两个温度传感器 42 监测水汽平衡装置 41 的温度,根据瑞利分馏理论可以获得所产生饱和水汽的稳定同位素比值;部分无水干空气通过精准流量控制器 43(FMA 5400/5500, Omega Inc.) 进入水汽混合室 44 与水汽平衡装置 41 产生的饱和水汽在水汽混合室 44 混合;

[0038] 水汽混合室 44 混合的部分混合水汽直接作为标定气体 1 进入校正气进气管 112,而部分混合水汽与少量干空气进一步混合从而降低水汽浓度但仍具有相同稳定同位素比值的水汽标定气体 2 进入校正气进气管 112;少量的混合水汽与两个样品进气口 111 中的一个进行混合,可以产生水汽浓度梯度及其水汽稳定同位素浓度梯度,从而产生水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  稳定同位素通量;同时多余的气体通过水汽浓度分析仪 46 排到大气中;精准流量控制器 43 和温度传感器 42 都利用数据采集器 28 控制。

[0039] 所有气体管路都利用聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethene, 简称 Teflon) 管进行连接。在图 1 中聚四氟乙烯管用粗直线表示。聚四氟乙烯管对  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  和  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  没有吸附作用,即不会导致同位素分馏效应的发生。图 1 中的传感器的连接导线用细直线表示。

[0040]  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素比值的计算方法:首先将一定量的已知稳定同位素比值(如

$\delta^{18}\text{O}$  为  $-10.00\%$  和  $\delta\text{D}$  为  $-100.0\%$ ) 的液态校正水称重, 注入水汽平衡装置 41 内。放置 3 ~ 4h 或更长时间, 以便使水汽平衡装置 41 内部的水汽与液态水的达到完全平衡的状态。将无水干空气通过精准流量控制器 43 后进入平衡水汽发生装置 41 底部并产生气泡, 从而产生饱和水汽, 并记录开始时间。试验结束时记录试验结束时间。将水汽平衡装置 41 内的所有残余水称重。试验期间消耗水的量取决于水汽平衡装置 41 露点温度和干空气流量。

[0041] 水汽平衡装置 41 水汽物质流量可以通过下式计算,

$$[0042] \quad Q = (m_o - m_e) / (t_e - t_o) \quad (3)$$

[0043] 这里  $m_o$  和  $m_e$  分别为水汽平衡装置 41 内水箱内开始和结束时水的重量, 而  $t_o$  和  $t_e$  分别为试验开始和结束的时间 (单位: 小时)。

[0044] 水汽平衡装置 41 产生的水汽  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  和 D/H 的富集过程都遵循瑞利分馏方程,

[0045]

$$R_v = \frac{R_{l,o}}{\alpha} \left( \frac{m}{m_o} \right)^{1/\alpha-1} \quad (3a)$$

[0046] 或

$$R_v = \frac{R_{l,o}}{\alpha} \quad (3b)$$

[0047] 这里  $R_v$  是水汽  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  或 D/H 摩尔比,  $R_{l,o}$  是校正水的初始  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  或 D/H 摩尔比,  $m$ 、 $m_o$  和  $\alpha$  分别为水汽平衡装置 41 内残余水的质量、初始水的质量和平衡分馏系数。这里摩尔比值可以根据方程 (1) 转换为  $\delta$  符号形式。如果定期采集样品 (2ml) 并测定  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  则可以利用方程 (3b) 直接计算, 方程 (3b) 适用于水汽平衡装置 41 内液态水体积较大的情况。

[0048] 水汽平衡装置 41 内残余水的质量为,

$$[0049] \quad m = m_o - Qt \quad (4)$$

[0050] 因为水汽平衡装置 41 的顶部空间空气已经完全达到饱和状态, 分馏系数  $\alpha$  应该等于平衡分馏系数。氘 (D) 的平衡分馏系数为,

$$[0051] \quad \alpha = \exp[24844/(t_d+273)^2 - 76.248/(t_d+273) + 52.612 \times 10^{-3}] \quad (5)$$

[0052]  $^{18}\text{O}$  的平衡分馏系数为,

$$[0053] \quad \alpha = \exp[1137/(t_d+273)^2 - 0.4156/(t_d+273) - 2.0667 \times 10^{-3}] \quad (6)$$

这里  $t_d$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) 是水汽平衡装置 41 水箱内的温度。

[0054] 水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量的计算方法: 与微气象学通量梯度廓线技术相结合, 利用水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  分析仪可以直接测定大气水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  通量, 即

$$[0055] \quad R_{\text{ET}} = R_d \frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_1} \frac{x_3 - x_4}{x_3 - x_4} \quad (7a)$$

$$[0056] \quad \text{或 } R_{\text{ET}} = \frac{x_3 - x_4}{x_3 - x_4} \quad (7b)$$

[0057] 其中,  $R_{\text{ET}}$  是痕量气体 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  或  $\text{HDO}$ ) 通量和水汽 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 通量的摩尔比例即生态系统蒸散同位素比值,  $R_d$  是观测系统校正水的同位素比值,  $x_i$  为该系统第  $i$  个进气口未校正的水汽摩尔混合比 ( $i = 1, 2, 3, 4$ , 分别为两个校正气进气管 112 和两个大气水汽样品采样口

111), 而  $x'_i$  为相应的未校正的痕量气体 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  或  $\text{HDO}$ ) 的摩尔混合比。方程 (7b) 适用于不进行实时标定的情况即只定期标定的情况。

[0058] 生态系统蒸散同位素比值可以转换为  $\delta$  符号表示,

$$[0059] \quad \delta_{\text{ET}} = (R_{\text{ET}}/R_{\text{VSMOW}} - 1) \times 1000\text{‰} \quad (8)$$

[0060] 其中  $R_{\text{VSMOW}}$  是标准物质的  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  或  $\text{D}/\text{H}$  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  $R_{\text{VSMOW}} = 0.0020052$ ,  $\text{D}/\text{H}$  为  $R_{\text{VSMOW}} = 0.00015576$ 。以  $\delta$  形式表示的同位素比值的单位是千分之一 (‰)。

[0061] 水汽氢氧稳定同位素通量的模拟装置产生的水汽  $\delta^{18}\text{O}$  和  $\delta\text{D}$  同位素通量可以根据方程 (7) 计算。

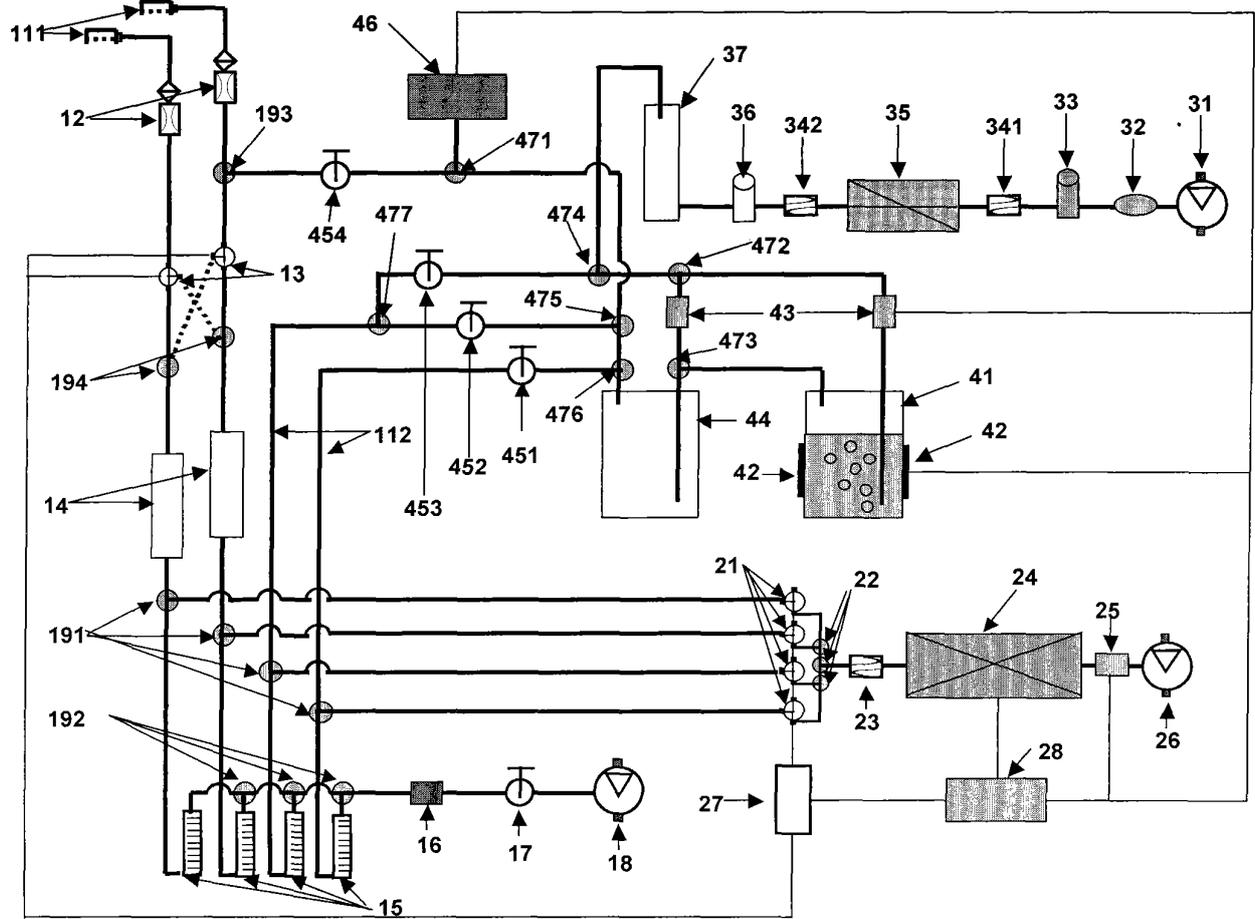


图 1