

# 氢氧同位素测试分析的记忆效应及标定研究

马涛<sup>1,2,3</sup>, 刘九夫<sup>1,2,3</sup>, 张建云<sup>1,2,3</sup>, 王国庆<sup>1,2,3</sup>, 贺瑞敏<sup>1,2,3</sup>,  
刘宏伟<sup>1,2,3</sup>, 刘翠善<sup>1,2,3</sup>

(1.南京水利科学研究院,江苏 南京 210029;2.水利部应对气候变化研究中心,江苏 南京 210029;  
3.水文水资源与水利工程科学国家重点实验室,江苏 南京 210029)

**摘要:**以基于离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)原理的液态水同位素分析仪为例,通过开展记忆效应分析实验和标定方法分析实验,分析了氢氧同位素测试分析中的记忆效应表现特征,讨论了记忆效应对测试结果的影响程度,探讨了记忆效应标定方法。研究表明:采用常规运行方法进行氢同位素测试分析时,记忆效应是明显存在的,而进行氧同位素测试分析时,记忆效应表现并不明显;采用常规运行方法进行氢、氧同位素测试分析,基本可以达到液态水同位素分析仪的保证精度;测针次数的增加,对于提高氢、氧同位素的测试分析精度具有有效作用;选择与待测样品 $\delta$ 值最为相近的3个标样进行测试分析和标定处理工作,可达到提高测试效率、节省测试成本、提高测试精度的目的。

**关键词:**同位素;记忆效应;光谱法;液态水;LGR

中图分类号:O611.7

文献标识码:A

文章编号:1000-0852(2015)01-0026-07

## 1 前言

在自然界水文循环过程中,同位素分馏导致水中氢氧同位素组成具有时空差异。所谓同位素分馏(isotopic fractionation),是指同种元素的不同同位素原子以不同比例分配于不同物质或物相中的现象<sup>[1]</sup>。如开放体系的液相水蒸发时,轻水分子脱离水面的净速率(蒸发速率与凝结速率之差)比重水分子的大,因而随着蒸发的进行,剩余水体中重水分子占有所有液相水分子的比例要大于逃逸到空气中的气相水中的重水分子占有所有气相水分子的比例。氢氧同位素组成的时空差异为水源识别和量化、古气候环境演化、水循环演化过程及形成机理分析等研究领域提供了行之有效的技术手段,在水文学、地质学、生态学、大气科学等诸多学科中得以广泛应用。

传统测量氢氧同位素的方法是低温采集和同位素质谱仪测量,因其测试成本昂贵,在广泛应用中受到限制。1988年,O'Keefe和Deacon率先提出衰荡吸收光

谱技术(CRDS)<sup>[2]</sup>,为利用激光探测痕量气体提供了理论基础。衰荡吸收光谱是通过测量谐振腔的衰荡时间获得分子的吸收信息,其优点在于不受激光光强波动的影响。1998年,O'Keefe又提出积分腔输出光谱技术(ICOS)<sup>[3]</sup>,该技术是使一束激光在光腔中不断的反射,测量透过光腔的时间积分光强,通过其与入射光强的差值计算待测物质的浓度,这种方法更接近于传统的直接吸收光谱,更符合Beer-Lambert定律。与CRDS技术相比,ICOS技术设备结构更为简单,对环境要求更低,测量频率更高,能适应更多要求。1999年,O'Keefe等人在ICOS技术的基础上不断改进,推出了连续积分腔输出光谱技术(CW-ICOS)<sup>[4]</sup>。2001年,Paul等人提出离轴入射方法<sup>[5]</sup>,不同于传统的激光入射与光轴同轴的情形,该方法中激光偏离光轴入射,其所需装置更为简单,并且可以有效消除光腔内多次反射的干涉效应。2002年,Baer等人在离轴入射方法的基础上,开发了基于离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)原理的新型设备<sup>[6]</sup>,因其具有结构简单、操作方

收稿日期:2014-07-25

基金项目:国家重点基础研究计划("973"计划)(2010CB951103);国家自然科学基金(51209139);南京水利科学研究院中央级公益性科研院所基本科研业务费重点资金(Y513010);江苏省博士后科研资助计划(1201019C);南京水利科学研究院博士后科研基金(BH51204)

作者简介:马涛(1981-),男,山东潍坊人,工程师,博士,主要从事水文水资源研究。E-mail:tma@nhri.cn

便、测量速度快等优点,该技术一经推出便引起了科研界的广泛关注。2006年,美国 Los Gatos Research (LGR) 公司的第一台基于 OA-ICOS 技术的液态水同位素分析仪问世,国际原子能机构(IAEA)经过长期测试,对其性能非常满意,预言该分析仪将为稳定同位素测量带来一次方法上的变革<sup>[7-8]</sup>。

液态水同位素分析仪的自动注入器可以保证仪器全自动进样,从而降低了人工进样的误差。然而,进样针取水样时的交叉污染会引发记忆效应,从而影响样品的测量精度。所谓记忆效应(memory effect,又称残留效应),是指分析测试时由于前一试样的残留,造成新样品的分析结果受到影响的现象。由于记忆效应影响程度的不确定性,造成分析结果不准确,表现出所测结果与仪器分析经历有关。此外,进样管或汽化室内样品残留同样可以引发记忆效应。

为达到优化进样顺序,提高同位素分析精度的目的,本文以液态水同位素分析仪(908-0008, LGR, USA)为例,设计了3种进样顺序测试方案,分析了氢氧同位素测试分析中的记忆效应表现特征,讨论了记忆效应对测试结果的影响程度,探讨了记忆效应标定方法,其成果对于氢氧同位素分析工作具有重要意义和实际应用价值。

## 2 测试方法及原理

物质对光吸收现象很早就引起了科学家的注意,并开展了相关的定量关系研究。Bouguer 和 Lambert 分别在 1729 年和 1760 年阐明了物质对光的吸收程度和吸收介质厚度之间的关系<sup>[9-10]</sup>。1852 年,Beer 又提出光的吸收程度和吸收介质浓度也具有类似关系<sup>[11]</sup>,两者结合起来就得出光吸收的基本定律——比尔-郎伯定律(Beer-Lambert law)。比尔-郎伯定律的物理意义是当一束平行单色光垂直通过某一均匀非散射的吸收介质时,其吸光度与吸收介质的厚度和浓度成正比。其表达式如下:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = Klc \quad (1)$$

式中: $A$  为吸光度; $I_0$  为入射光强度; $I_t$  为透射光强度; $T$  为透射比; $K$  为吸收系数; $l$  为吸收介质的厚度; $c$  为吸收介质的浓度。

比尔-郎伯定律适用于所有的电磁辐射和吸光物质,包括气体、液体、固体、分子、原子和离子,是吸光度法、比色分析法和光电比色法的定量基础<sup>[12]</sup>。

基于比尔-郎伯定律,利用分子吸收光谱测定某一特定气体的浓度的方法称为光谱法,其原理如下:一束具有连续波长的红外光通过吸收介质,当吸收介质分子中某个基团的振动/转动频率和红外光的频率一样时,分子就吸收能量,跃迁到能量较高的能级。分子吸收红外辐射后发生能级的跃迁,该波长处的光就被吸收介质吸收,和入射光相比较,这一波长的光就会显得较暗。将分子对红外光的吸收用仪器记录下来,以波长为横坐标,以信号强度为纵坐标,就得到了该样品的红外吸收光谱图<sup>[1]</sup>。

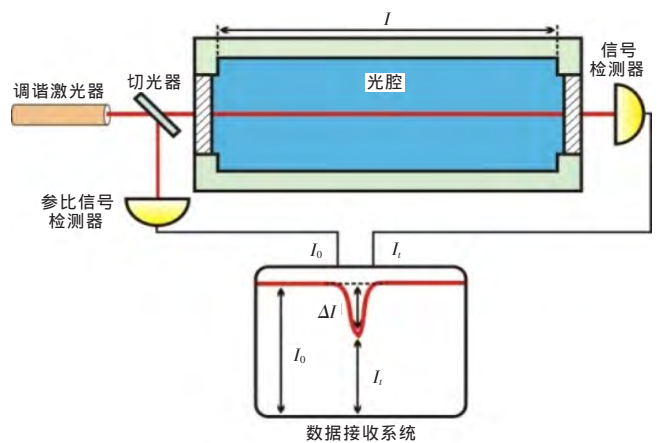


图1 分子吸收光谱工作原理图

Fig.1 Conventional laser-absorption spectroscopy

分子中的某一原子被其同位素取代,质量发生变化,从而使其特征振动/转动频率发生变化,导致分子吸收光谱的峰位置发生偏移,这就是分子振/转光谱的同位素效应。利用这一效应可以对不同的同分异构体作选择性测定。分子中由于同位素不同引起的差异极小,因此必须使用调谐激光光源,使光的波长范围(能量范围)尽可能地小,以达到所需的检测分辨率。图1为分子吸收光谱的工作原理图,其所示装置只能用来测定丰度较高的气体分子,在对同位素组分做定量分析时,因待测样品中低丰度的气体分子浓度太低,故很难用常规的技术手段提高检测灵敏度。

离轴积分腔输出光谱技术通过长达数千千米的有效光路长度科学地解决了这个问题,因为由比尔-郎伯定律可知,通过增加吸收介质厚度的方法可以增大入射光强度和透射光强度之间的差值。离轴积分腔输出光谱技术利用一个精细的光腔作为吸收室,吸收室内安装有高效反射镜,可使激光光子在离开吸收室前反射数千次,其有效光路长度可达数千千米,从而有效捕获激光光子,吸收效果明显增强。离轴积分腔输出

光谱技术的工作原理如图 2 所示。

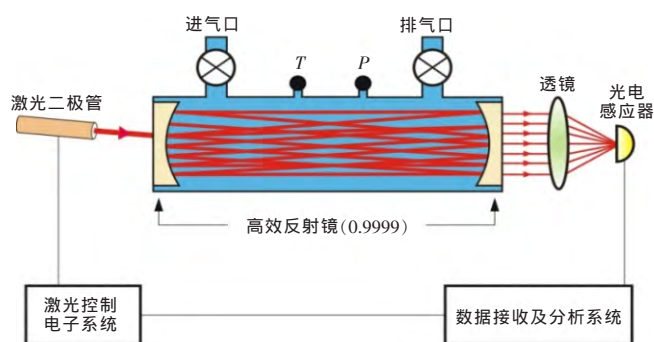


图 2 离轴积分腔输出光谱工作原理图

Fig.2 Off-Axis integrated cavity output spectroscopy

与传统的调谐激光吸收光谱方法一样,离轴积分腔输出光谱技术也通过调节激光波长以选择目标气体的吸收波段。通过记录吸收测量的吸收光谱,结合气体温度、压力、有效光路长度来决定气体的浓度比例,而不需要进行外部校准。

### 3 实验方案设计

为了分析液态水同位素分析仪(908-0008, LGR, USA)的记忆效应表现特征以及标定方法,选用 LGR 公司生产的 LGR1A ( $\delta D = -154.1‰$ ;  $\delta^{18}O = -19.57‰$ )、LGR2A ( $\delta D = -117.0‰$ ;  $\delta^{18}O = -15.55‰$ )、LGR3A ( $\delta D = -79.0‰$ ;  $\delta^{18}O = -11.54‰$ )、LGR4A ( $\delta D = -43.6‰$ ;  $\delta^{18}O = -7.14‰$ )、LGR5A ( $\delta D = -9.8‰$ ;  $\delta^{18}O = -2.96‰$ ) 五种工作标样,并任意选择一个待测样品(Sample),根据实验目的和进样顺序不同,设计了表 1 所示的 3 个实验方案。

其中,实验 和实验 为记忆效应分析实验,实验

为标定方法分析实验。

在记忆效应分析试验中,只比较待测样品的实测值,而不进行标定分析,以考察液态水同位素分析仪的记忆效应表现特征。该实验中每个样品(包括标样和待测样品)每次测 6 针,忽略前 2 针的测试结果,再忽略 fvol(表征进样量稳定性)、svol(表征汽化管路洁净程度)等不达标测试结果后取平均,即得到该样品本次的实测值。

在标定方法分析实验中,任意假定一个待测样品的实测值,采用不同方法建立的回归曲线对其进行标定分析,比较各回归曲线的标定差异。该实验中,为了提高标定曲线的精度,每个样品(全为标样)每次测 12 针,忽略前 2 针的测试结果,再忽略 fvol(表征进样量稳定性)、svol(表征汽化管路洁净程度)等不达标测试结果后取平均,即得到该样品本次的实测值。

## 4 结果及讨论

### 4.1 氢同位素的记忆效应及标定

#### 4.1.1 氢同位素的记忆效应表现特征

在记忆效应分析实验中,由实验 和实验 测得的样品 Sample 的  $\delta D$  值分布情况如图 3 所示。可以发现:①样品 Sample 测试前的最后一个标样不同,所得到的样品的  $\delta D$  值具有显著差异,且表现出标样越贫化( $\delta$  值越小),样品的  $\delta D$  实测值越小的趋势,该现象在两次实验中均得以体现,说明液态水同位素分析仪的记忆效应在氢同位素测试分析中是明显存在的;②实验 采取一个标样后连续测量 3 次样品的测试方案(见表 1),第 1 次测量的数据最为离散,第 2 次测量的数据次之,第 3 次测量的数据最为集中(见图 3a),说明增加测针次数对于减轻氢同位素测试分析的记

表 1 实验方案列表

Table 1 Experimental schemes

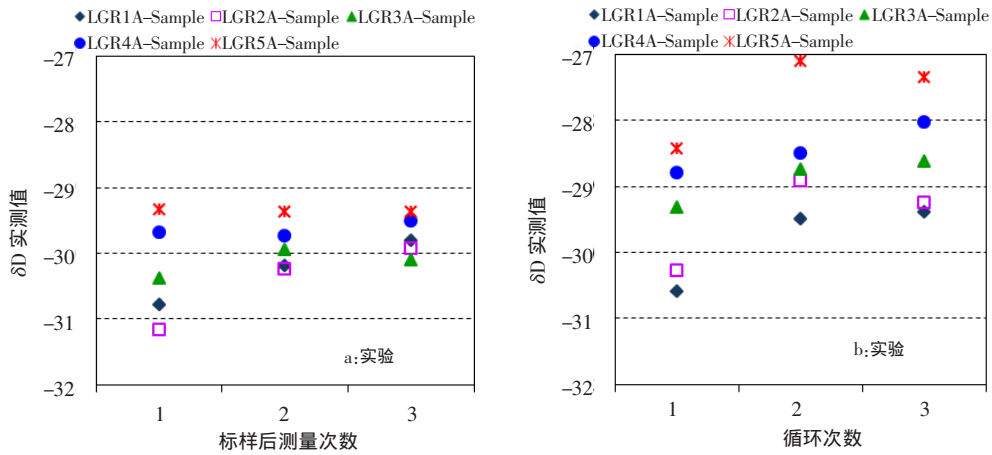
实验类别	实验编号	进样方案
记忆效应分析实验	实验	LGR1A → Sample → Sample → Sample → LGR2A → Sample → Sample → Sample → LGR3A → Sample → Sample → Sample → LGR4A → Sample → Sample → Sample → LGR5A → Sample → Sample → Sample
	实验	LGR1A → Sample → LGR2A → Sample → LGR3A → Sample → LGR4A → Sample → LGR5A → Sample → LGR1A → Sample → LGR2A → Sample → LGR3A → Sample → LGR4A → Sample → LGR5A → Sample
标定方法分析实验	实验	LGR1A → LGR2A → LGR3A → LGR4A → LGR5A → LGR1A → LGR2A → LGR3A → LGR4A → LGR5A → LGR1A → LGR2A → LGR3A → LGR4A → LGR5A → LGR1A → LGR2A → LGR3A → LGR4A → LGR5A

忆效应影响具有有效作用;③实验 采取一个标样后测量 1 次样品,循环 3 次的测试方案(表 1),各次循环中的数据离散程度基本一致(图 3b),说明记忆效应对氢同位素测试结果的影响作用基本稳定。

实验 和实验 测得的样品 Sample 的  $\delta D$  值如表 2 所示。可以看出:①实验 所测得的 15 次样品 Sample 的  $\delta D$  值的标准差为 0.510,小于液态水同位素分析仪 0.6‰ 的保证精度;②实验 所测得的 15 次样

品 Sample 的  $\delta D$  值的标准差为 0.912,略高于液态水同位素分析仪 0.6‰ 的保证精度。

综上所述,由于实验 所选用的进样方案代表的是液态水同位素分析仪的常规运行方法,由图 3 和表 2 可知,采用常规运行方法进行氢同位素测试分析时,记忆效应是明显存在的,但其分析精度基本可以达到液态水同位素分析仪的保证精度,在精度要求不高的条件下,常规运行方法可以满足测试分析的要求,当



注:LGR1A-Sample 代表样品 Sample 本次测试前的最后一个标样为 LGR1A,其它类似(下同)。

图 3 样品 Sample 的  $\delta D$  值分布图

Fig.3  $\delta D$  determination results of sample

表 2 样品 Sample 的  $\delta D$  值

Table 2  $\delta D$  determination results of sample

类别		实验				实验				
		$\delta D$ 实测值/ ‰	平均值	标准差	相对偏差 绝对值/%	$\delta D$ 实测值/ ‰	平均值	标准差	相对偏差 绝对值/%	
LGR1A-Sample	第 1 次	-30.779	-30.259	0.398	2.706	-30.587	-29.825	0.541	6.009	
	第 2 次	-30.186			0.729				-29.500	2.242
	第 3 次	-29.811			0.523				-29.387	1.851
LGR2A-Sample	第 1 次	-31.167	-30.443	0.528	4.002	-30.272	-29.480	0.578	4.919	
	第 2 次	-30.239			0.906				-28.912	0.205
	第 3 次	-29.922			0.152				-29.254	1.390
LGR3A-Sample	第 1 次	-30.379	-30.139	0.180	1.371	-29.319	-28.899	0.301	1.614	
	第 2 次	-29.945			0.077				-28.751	0.355
	第 3 次	-30.094			0.422				-28.629	0.777
LGR4A-Sample	第 1 次	-29.692	-29.643	0.100	0.920	-28.787	-28.436	0.313	0.229	
	第 2 次	-29.734			0.779				-28.494	1.246
	第 3 次	-29.504			1.549				-28.026	2.867
LGR5A-Sample	第 1 次	-29.331	-29.355	0.017	2.126	-28.421	-27.626	0.571	1.498	
	第 2 次	-29.364			2.015				-27.106	6.054
	第 3 次	-29.370			1.994				-27.351	5.207
	平均值	-29.968	-29.968	0.245	1.351	-28.853	-28.853	0.461	2.431	
	标准差	0.510	0.405	0.190	1.035	0.912	0.777	0.126	2.021	

测试分析精度要求较高时,可以选用实验 所示的进样方案。实验 所示的进样方案实际是将常规运行方法中样品 Sample 的测针次数增加为 18 针,由此说明测针次数的增加,虽无法消除记忆效应的影响,但对于提高氢同位素的测试分析精度具有有效作用。

4.1.2 氢同位素的标定方法

任何测试仪器都不能确保检测器响应值(实测值)和样品真值之间的关系不发生改变,因此需要对样品实测值进行标定处理。最常用的标定方法是采用 2 个以上标准样品建立实测值与真值(已知值)之间的回归关系,然后利用该回归关系对待测样品的实测值进行回归处理,最终得到待测样品的标定值。

实验 中选用 LGR 公司生产的 LGR1A、LGR2A、LGR3A、LGR4A、LGR5A 五种工作标样,得到标样的  $\delta D$  实测值和真值之间的回归关系。假设一待测样品的  $\delta D$  实测值为  $-30.0\text{‰}$ ,采用各回归曲线对其进行回归分析。并假定五点(LGR1A-LGR2A-LGR3A-LGR4A-LGR5A)回归曲线所得出的标定值为真值,比较其它回归曲线得出的标定值与真值的相对偏差,结果如表

3 所示。

由表 3 可以看出:由 LGR2A-LGR4A-LGR5A 和 LGR3A-LGR4A-LGR5A 所得出的 3 点回归曲线的标定结果与由 LGR1A-LGR2A-LGR3A-LGR4A-LGR5A 所得出的 5 点回归曲线的标定结果非常接近,相对偏差分别仅为  $0.025\%$  和  $0.066\%$ 。对比待测样品实测值和标样真值可知,待测样品的  $\delta D$  实测值 ( $\delta D=-30.0\text{‰}$ ) 位于 LGR4A ( $\delta D=-43.6\text{‰}$ ) 和 LGR5A ( $\delta D=-9.8\text{‰}$ ) 的  $\delta D$  真值之间。因此,在实际测试分析工作中,在正式测试分析前先对待测样品测试一针,获得该样品的  $\delta D$  粗略值,然后选择能涵盖该粗略值且与其最为相近的 3 个标样进行正式测试分析和标定处理工作,可达到提高测试效率、节省测试成本、提高测试精度的目的。

4.2 氧同位素的记忆效应及标定

4.2.1 氧同位素的记忆效应表现特征

在记忆效应分析实验中,由实验 和实验 测得的样品 Sample 的  $\delta^{18}O$  值分布情况如图 4 所示。可以发现:①实验 I 中样品 Sample 测试前的最后一个标样

表 3  $\delta D$  标定方法比较分析

Table 3 Comparison of  $\delta D$  post-processing methods

回归方式	回归曲线	实测值/ $\text{‰}$	标定值/ $\text{‰}$	相对偏差绝对值/ $\%$
LGR1A-LGR5A	$y=1.0130x-1.5597$	-30.0	-31.950	0.250
LGR2A-LGR5A	$y=1.0094x-1.5860$	-30.0	-31.868	0.506
LGR3A-LGR5A	$y=1.0125x-1.5635$	-30.0	-31.939	0.284
LGR4A-LGR5A	$y=1.0222x-1.4898$	-30.0	-32.156	0.393
LGR1A-LGR3A-LGR5A	$y=1.0129x-1.5528$	-30.0	-31.940	0.281
LGR2A-LGR4A-LGR5A	$y=1.0084x-1.7860$	-30.0	-32.038	0.025
LGR3A-LGR4A-LGR5A	$y=1.0123x-1.6824$	-30.0	-32.051	0.066
LGR1A-LGR2A-LGR3A-LGR4A-LGR5A	$y=1.0110x-1.7003$	-30.0	-32.030	0

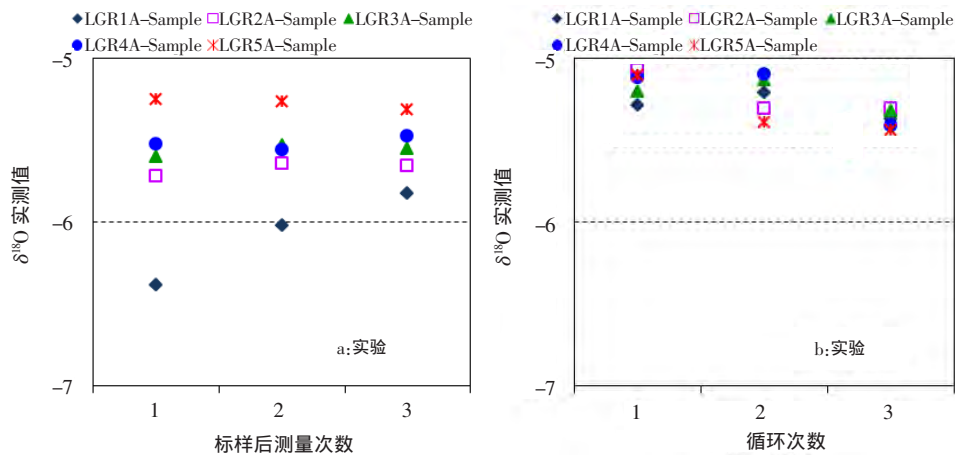


图 4 样品 Sample 的  $\delta^{18}O$  值分布图

Fig.4  $\delta^{18}O$  determination results of sample

不同,所得到的样品的  $\delta^{18}\text{O}$  值具有显著差异,且表现出标样越贫化( $\delta$  值越小),样品的  $\delta^{18}\text{O}$  值实测值越小的趋势,说明液态水同位素分析仪的记忆效应在氧同位素测试分析中也是明显存在的。但该现象在实验 中表现并不突出,这有可能是因为实验 中样品 Sample 和 5 个标样交替进行测试分析,样品 Sample 的测试结果可能会受到前面几组标样的记忆效应影响,而标样 LGR1A 和 LGR5A 的  $\delta^{18}\text{O}$  值相差仅为 16.61‰(远小于两者的  $\delta\text{D}$  差值 144.3‰),差别并不悬殊,从而导致实验 中氧同位素测试分析的记忆效应表现不明显;②实验 采取一个标样后连续测量 3 次样品的测试方案(见表 1),第 1 次测量的数据最为离散,第 2 次测量的数据次之,第 3 次测量的数据最为集中(见图 4a),说明增加测针次数对于减轻氧同位素测试分析的记忆效应影响具有有效作用。实验 和实验 测得的样品 Sample 的  $\delta^{18}\text{O}$  值如表 4 所示。可以看出:①实验 所测得的 15 次样品 Sample 的  $\delta^{18}\text{O}$  值的标准差为 0.282,略高于液态水同位素分析仪 0.2‰ 的保证精度;②实验 所测得的 15 次样品 Sample 的  $\delta^{18}\text{O}$  值的标准差为 0.122,小于液态水同位素分析仪 0.2‰ 的保证精度。

综上所述,由于实验 所选用的进样方案代表的是液态水同位素分析仪的常规运行方法,由图 4 和表

4 可知,采用常规运行方法进行氧同位素测试分析时,记忆效应表现并不明显,其分析精度可以达到液态水同位素分析仪的保证精度。实验 所示的进样方案实际是将常规运行方法中样品 Sample 的测针次数增加为 18 针,该方案下氧同位素测试分析的记忆效应表现明显,测针次数的增加,对于提高氧同位素的测试分析精度具有有效作用。

4.2.2 氧同位素的标定方法

实验 中选用 LGR 公司生产的 LGR1A、LGR2A、LGR3A、LGR4A、LGR5A 五种工作标样,得到标样的  $\delta^{18}\text{O}$  实测值和真值之间的回归关系。假设一待测样品的  $\delta^{18}\text{O}$  实测值为 -6.00‰,采用各回归曲线对其进行回归分析。并假定五点(LGR1A - LGR2A - LGR3A - LGR4A - LGR5A)回归曲线所得出的标定值为真值,比较其它回归曲线得出的标定值与真值的相对偏差,结果如表 5 所示。

由表 5 可以看出:由 LGR2A - LGR4A - LGR5A 和 LGR3A - LGR4A - LGR5A 所得出的 3 点回归曲线的标定结果与由 LGR1A - LGR2A - LGR3A - LGR4A - LGR5A 所得出的 5 点回归曲线的标定结果非常接近,相对偏差分别仅为 0.023% 和 0.207%。对比待测样品实测值和标样真值可知,待测样品的  $\delta^{18}\text{O}$  实测值( $\delta^{18}\text{O} = -6.00\text{‰}$ )位于 LGR4A ( $\delta^{18}\text{O} = -7.14\text{‰}$ ) 和 LGR5A

表 4 样品 Sample 的  $\delta^{18}\text{O}$  值  
Table 4  $\delta^{18}\text{O}$  determination results of sample

类别	$\delta^{18}\text{O}$ 实测值/ ‰	实验			实验			相对偏差 绝对值/%
		平均值	标准差	相对偏差 绝对值/%	$\delta^{18}\text{O}$ 实测值/ ‰	平均值	标准差	
LGR1A-Sample	第 1 次	-6.384			13.574	-5.285		0.657
	第 2 次	-6.019	-6.075	0.233	7.072	-5.210	-5.290	0.772
	第 3 次	-5.822			3.577	-5.373		2.327
LGR2A-Sample	第 1 次	-5.718			1.725	-5.070		3.447
	第 2 次	-5.645	-5.673	0.032	0.434	-5.310	-5.229	1.118
	第 3 次	-5.655			0.601	-5.307		1.070
LGR3A-Sample	第 1 次	-5.603			0.322	-5.203		0.922
	第 2 次	-5.528	-5.561	0.031	1.647	-5.130	-5.217	2.311
	第 3 次	-5.552			1.231	-5.319		1.287
LGR4A-Sample	第 1 次	-5.526			1.693	-5.116		2.571
	第 2 次	-5.556	-5.518	0.034	1.161	-5.099	-5.208	2.902
	第 3 次	-5.473			2.640	-5.411		3.045
LGR5A-Sample	第 1 次	-5.254			6.524	-5.104		2.795
	第 2 次	-5.266	-5.278	0.026	6.311	-5.388	-5.311	2.603
	第 3 次	-5.315			5.453	-5.441		3.613
平均值	-5.621	-5.621	0.071	3.598	-5.251	-5.251	0.110	2.096
标准差	0.282	0.261	0.081	3.503	0.122	0.041	0.033	0.987

表5  $\delta^{18}\text{O}$  标定方法比较分析  
Table 5 Comparison of  $\delta^{18}\text{O}$  post-processing methods

回归方式	回归曲线	实测值/% $\sigma$	标定值/% $\sigma$	相对偏差绝对值/%
LGR1A-LGR5A	$y=1.0133x+1.7665$	-6.00	-4.313	0.873
LGR2A-LGR5A	$y=1.0073x+1.7385$	-6.00	-4.305	1.057
LGR3A-LGR5A	$y=1.0175x+1.7857$	-6.00	-4.319	0.735
LGR4A-LGR5A	$y=1.0337x+1.8605$	-6.00	-4.342	0.207
LGR1A-LGR3A-LGR5A	$y=1.0133x+1.7543$	-6.00	-4.326	0.575
LGR2A-LGR4A-LGR5A	$y=1.0054x+1.6826$	-6.00	-4.350	0.023
LGR3A-LGR4A-LGR5A	$y=1.0172x+1.7608$	-6.00	-4.342	0.207
LGR1A-LGR2A-LGR3A-LGR4A-LGR5A	$y=1.0094x+1.7059$	-6.00	-4.351	0

( $\delta^{18}\text{O}=-2.96\text{‰}$ )的 $\delta^{18}\text{O}$ 真值之间。因此,在实际测试分析工作中,在正式测试分析前先对待测样品测试一针,获得该样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 粗略值,然后选择能涵盖该粗略值且与其最为相近的3个标样进行正式测试分析和标定处理工作,可达到提高测试效率、节省测试成本、提高测试精度的目的。

## 5 结论

以液态水同位素分析仪(908-0008,LGR,USA)为例,通过开展记忆效应分析实验和标定方法分析实验,分析了氢氧同位素测试分析中的记忆效应表现特征,讨论了记忆效应对测试结果的影响程度,探讨了记忆效应标定方法,得出主要结论如下:

(1)采用常规运行方法进行氢同位素测试分析时,记忆效应是明显存在的,但其分析精度基本可以达到液态水同位素分析仪的保证精度,

在精度要求不高的条件下,常规运行方法可以满足测试分析的要求。测针次数的增加,虽无法消除记忆效应的影响,但对于提高氢同位素的测试分析精度具有有效作用。

(2)采用常规运行方法进行氧同位素测试分析时,记忆效应表现并不明显,其分析精度可以达到液态水同位素分析仪的保证精度。测针次数的增加,对于提高氧同位素的测试分析精度同样具有有效作用。

(3)在实际测试分析工作中,在正式测试分析前先对待测样品测试一针,获得该样品的 $\delta\text{D}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 粗略值,然后选择能涵盖该粗略值且与其最为相近的3个标样进行正式测试分析和标定处理工作,可达到提高测试效率、节省测试成本、提高测试精度的目的。

致谢:感谢北京理加联合科技有限公司赵广印、杨林林和陈滨对本文的支持和帮助。

## 参考文献:

- [1] 顾慰祖,庞忠和,王全九,等. 同位素水文学[M]. 北京: 科学出版社, 2011. (GU Weizu, PANG Zhonghe, WANG Quanjiu, et al. Isotope Hydrology [M]. Beijing: Science Press, 2011. (in Chinese))
- [2] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption determinations using pulsed laser sources [J]. Review of Scientific Instruments, 1988,59(12):2544-2554.
- [3] O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption [J]. Chemical Physics Letters, 1998,293(5-6):331-336.
- [4] O'Keefe A, Scherer J J, Paul J B. Cw integrated cavity output spectroscopy [J]. Chemical Physics Letters, 1999,307(5-6):343-349.
- [5] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment [J]. Applied Optics, 2001,40(27):4904-4910.
- [6] Bear D S, Paul J B, Gupta M, et al. Sensitive absorption determinations in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2002,75(2-3):261-265.
- [7] Agency I A E. Laser spectroscopic analysis of stable isotopes in natural waters—a low-cost, robust technique for the use of environmental isotopes in hydrological and climate studies [J]. Water & Environment News, 2007,23:2-3.
- [8] Newman B, Kurtas T, Tanweer A, et al. New iaea resources for stable isotope analysis of liquid water samples using laser absorption spectroscopy [J]. Water & Environment News, 2009,25: 5-6.
- [9] Bouguer P. Essai d'optique, sur la gradation de la lumiere [M]. Paris: Claude Jombert, 1729.
- [10] Lambert J H. Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae [M]. Augsburg: Christoph Peter Detleffsen for the widow of Eberhard Klett, 1760.
- [11] Beer A. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten [J]. Annalen Der Physik, 1852,162(5):78-88.
- [12] 华中师范大学,东北师范大学,陕西师范大学. 分析化学—上册[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005. (Central China Normal University, Northeast Normal University, Shaanxi Normal University. Analytical Chemistry (Volume 1) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2005. (in Chinese))

(下转第 67 页)

- 土保持通报, 2012,32(4):103–105. (HE Yi, WANG Fei, MU Xing-min, et al. The analysis of temporal characteristics of rainfall and temperature in Wei River basin[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2012,32(4):103–105. (in Chinese)).
- [17] 刘燕, 胡安焱. 渭河流域近 50 年降水特征变化及其对水资源的影响[J]. 干旱区资源与环境, 2006,20(1):85–87. (LIU Yan, HU Anyan. Changes of precipitation characters along Weihe basin in 50 years and its influence on water resources [J]. Journal of Arid Land Resources and Environment, 2006,20(1):85–87. (in Chinese))
- [18] 毛江玉, 吴国雄. 基于 TRMM 卫星资料揭示的亚洲季风区夏季降雨日变化[J]. 中国科学:地球科学, 2012,42(4):564–576. (MAO Jiangyu, WU Guoxiong. Diurnal variations of summer precipitation over the Asian monsoon region as revealed by TRMM satellite data [J]. Sci. China Earth Sci., 2012,55:554–556. (in Chinese))
- [19] Zeng H W, Li L J, Hu J M, et al. Accuracy validation of TRMM multisatellite precipitation analysis daily precipitation products in the Lancang river basin of China [J]. Theor Appl Climatol, 2013,112:359–401.

## Application Analysis of TRMM 3B42 Precipitation Data in Weihe River Basin

ZHAO Haigen<sup>1</sup>, YANG Shengtian<sup>1</sup>, ZHOU Xu<sup>2</sup>, WANG Zhiwei<sup>1</sup>, WU Lingna<sup>1</sup>

(1. School of Geography, State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Beijing Key Laboratory of Remote Sensing of Environment and Digital Cities, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. School of Land and Resource, China West Normal University, Nanchong 637009, China)

**Abstract:** The study used the data from 24 rain gauge stations in the Weihe River Basin to validate the accuracy of Tropical Rainfall Measuring Mission (TRMM) 3B42 precipitation product data over the period during 2001–2012 at different sub-basins, different rain intensities and different time scales, and analyzed the differences of temporal and spatial distribution characteristics of TRMM and the observed data in the Weihe River Basin. The results show that the daily TRMM data are more sensitive to lower rainfall values than the observed rainfall values and larger differences existing for extreme values in different sub-basins. The determination coefficients are from 0.89 to 0.96 between TRMM data and the observed data at monthly scale. The distributions in year for the two kinds of data are similar in the Weihe River Basin, from July to early October is humid and rainy period and there are less rainfalls in other months; comparing to the northwest in the basin, there is more rainfall in the southeast for the two kinds of data.

**Key words:** Weihe River Basin; TRMM; precipitation; accuracy validation; temporal and spatial distribution.

(上接第 32 页)

## Memory Effects and Post-processing Methods in Hydrogen and Oxygen Isotope Determination

MA Tao<sup>1,2,3</sup>, LIU Jiufu<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Jianyun<sup>1,2,3</sup>, WANG Guoqing<sup>1,2,3</sup>, HE Ruimin<sup>1,2,3</sup>, LIU Hongwei<sup>1,2,3</sup>, LIU Cuishan<sup>1,2,3</sup>  
(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210029, China; 2. Research Center for Climate Change, MWR, Nanjing 210029, China;  
3. State Key Laboratory of Hydrology–Water Resources and Hydraulic Engineering, Nanjing 210029, China)

**Abstract:** There are several experiments for memory effect analysis and post-processing method analysis carried on in this study, using a liquid water isotope analyzer based on the theory of off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS). The performance characteristics and impacts on the determination results from the analyzer of memory effect were analyzed through these experiments. And the post-processing methods in the hydrogen and oxygen isotope determination were discussed. The results indicate that the memory effect is significant in hydrogen isotope determination. However, the performance of the memory effect is not obvious in oxygen isotope determination using conventional method. Basically, the accuracy of liquid-water isotope analyzer can be ensured in hydrogen and oxygen isotope determination using the conventional methods. It is shown that the accuracy of hydrogen and oxygen isotope analysis can be improved by increasing determination times. It is an effective way to improve the efficiency and accuracy of isotope determination and save the experimental costs by choosing three standard samples which  $\delta$  values are most closely to that of the samples in hydrogen and oxygen isotope determination and post-processing.

**Key words:** isotope; memory effect; spectroscopy; liquid water; LGR