

基于激光吸收光谱技术的甲烷碳同位素测量 及其成因类型分析

张志荣^{1,2,3**}, 庞涛^{1*}, 孙鹏帅¹, 夏滑¹, 李哲^{1,3}, 余润馨^{1,3}, 崔小娟¹, 徐启铭⁴

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽光子器件与材料省级实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

³中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230061;

⁴台湾云林科技大学环境与安全卫生工程系, 台湾 云林 64002

摘要 基于可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS), 引入模糊自适应比例积分微分循环控制算法实现腔体内部温度和压力的精确控制, 选取 1658 nm 附近的双近红外吸收谱线对实现¹²CH₄和¹³CH₄气体稳定碳同位素的同时测量。通过对来自煤矿井下不同煤层和位置的瓦斯气样进行分析可知, 其浓度范围为 0.94%~83.91%, 所得同位素丰度在-66.75‰到-48.32‰之间。该方法可以很好地区分煤层瓦斯气体来源, 并且可以依据同位素丰度值对瓦斯的成因类型进行判断。该技术可为后续开展矿井瓦斯运移通道研究、瓦斯灾源预警、煤层气研究及大气环境研究等提供支持。

关键词 光谱学; 可调谐半导体激光吸收光谱技术; 煤层瓦斯; 甲烷浓度; 碳同位素; 成因类型

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1211001

Measurement of Carbon Isotope of Methane and Analysis of Its Genesis Type Using Laser Absorption Spectroscopy

Zhang Zhirong^{1,2,3**}, Pang Tao^{1*}, Sun Pengshuai¹, Xia Hua¹,
Li Zhe^{1,3}, Yu Runqing^{1,3}, Cui Xiaojuan¹, Chimin Shu⁴

¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

³School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230061, China;

⁴Department of Safety Health and Environmental Engineering, Taiwan Yunlin University of Science and Technology, Yunlin, Taiwan 64002, China

Abstract Based on the tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), a fuzzy adaptive proportional-integral-differential cycle control algorithm is introduced to achieve precise control of temperature and pressure inside the cavity, and the simultaneous measurement of stable carbon isotopes in ¹²CH₄ and ¹³CH₄ gases has been achieved by utilizing TDLAS via monitoring the near infrared absorption line at 1658 nm. Examination of gas samples from various coal seams and differing locations in coal mines allows for differentiation of gas source and elucidation of the origin type of the gas based on the observed isotope abundance. The detectable concentration range for the methodology is 0.94%-83.91%, and the isotopic abundance varies from -66.75‰ to -48.32‰. This technology lays the foundation for distinguishing coal seam gas sources and judging the gas types according to the isotopic

收稿日期: 2019-06-06; 修回日期: 2019-08-13; 录用日期: 2019-08-13

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0805004)、国家自然科学基金(11874364, 41877311, 41775128)、中国科学院对外合作重点项目支持(GJHZ1726)、安徽省重点研究与开发计划项目(201904c03020005)、安徽省科技重大专项(18030901054)

* E-mail: bumianren123@aiofm.ac.cn; ** E-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn

abundance, and provides a valuable tool for areas such as gas transport channel in mine, early warning for gas disaster source, coalbed methane research, and environmental atmospheric studies.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; coalbed methane; methane concentration; carbon isotope; genesis type

OCIS codes 300.6360; 300.1030; 350.3250; 280.1120

1 引 言

中国煤炭产出量一直位居世界第一位,其中地下煤炭开采占据采煤量的 95%。中国开采的煤层主要为石炭二叠纪煤层,但是瓦斯在大部分地层内赋存丰富,这就导致中国的煤矿大多是瓦斯矿井,甚至是高瓦斯和突出矿井。因此,在煤层开采过程中瓦斯涌出量大、煤与瓦斯突出现象频繁发生,严重威胁矿工的人身安全,是煤矿的重大安全隐患,也使我国成为世界上瓦斯灾害最为严重的国家之一^[1]。从改革开放至今,虽然我国能源结构中煤炭需求量比重在逐渐降低,但是仍高于其他国家,且短期内以煤炭能源为主的形式结构不会改变。

瓦斯气体是一种以轻烃为主的混合气体,它组成简单,单纯依靠组难以对来源信息和演化信息进行准确判识。煤层气甲烷碳同位素特征及地球化学方法是判识煤层气成因类型及来源最有效的方法之一^[2]。尤其是 20 世纪 80 年代以后,随着质谱技术(IRMS)的快速发展,稳定同位素的应用得到极大的拓宽^[3-5]。IRMS 同位素分析已被成功应用于煤矿突水^[6]、煤层成因^[7]、天然气勘探^[8]、食品安全^[9]、大气环境分析^[10]等众多方面,成功验证了其在同位素地球化学领域应用的可行性。虽然,商业化的 IRMS 仪器能够取得很高的测量精度,但其体积大、结构复杂、造价昂贵、分析过程耗时长,且需要对样品进行采集和复杂的预处理,因此不适合用于连续、快速的原位测量^[11]。并且,瓦斯混合气样数量多、体积大,不允许采用飞机、火车等公共交通进行运输,需要专车、专人送样测试。

近年来,快速发展的激光吸收光谱技术恰恰克服了这些限制,并因其高选择性、高灵敏度、体积小、响应快等优势^[12-13]得到快速的发展^[14-16],逐渐成为稳定同位素分析测量技术的主力军^[17-18]。本文利用可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS),选取中心波长在 1658 nm 附近的双吸收波长实现双光谱煤矿瓦斯气样的¹²CH₄和¹³CH₄碳同位素丰度的实时在线测量,并引入模糊自适应比例积分微分循环控制算法(PID)实现腔体内部温度和压力的精确控制,最后通过对来自煤矿井下的 10 组不同位置采样

点的样品进行分析,并结合地球化学理论知识对其成因进行判断。该光学技术的发展可以为准确、快速地判断不同煤层瓦斯气体的成因,为后续开展矿井瓦斯运移通道研究、瓦斯灾源预警判识、煤层气成因及探寻研究等奠定基础。

2 基本原理

2.1 吸收光谱原理

同位素丰度用来衡量样品中同位素组成的变化,可以表示为在研究对象中某个元素的重同位素丰度和轻同位素丰度的比值。如测量样品中碳同位素(¹³C)的丰度值可用 δ¹³C 描述^[19],即

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{\left(\frac{\omega_{13\text{C}}}{\omega_{12\text{C}}} \right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{\omega_{13\text{C}}}{\omega_{12\text{C}}} \right)_{\text{PDB}}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}, \quad (1)$$

式中, $\left(\frac{\omega_{13\text{C}}}{\omega_{12\text{C}}} \right)_{\text{sample}}$ 表示被测样品中碳同位素的比值, $\left(\frac{\omega_{13\text{C}}}{\omega_{12\text{C}}} \right)_{\text{PDB}}$ 表示标准样品(PDB)中碳同位素的比值。

TDLAS 系统采用的分布反馈式激光器(DFB)具有窄线宽、可调谐、性能稳定等特点,可以实现单根气体吸收谱线的扫描。当采用激光吸收光谱技术测量气体浓度时,如图 1(a)所示(I_0 为透射光强),图 1(b)为经过气体吸收以后的吸收信号图。依据 Beer-Lambert 定律可以将经过气体吸收以后的光强表示为^[20]

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\sigma(\nu)L] = I_0(\nu) \exp[-PS(T)\varphi(\nu)LC], \quad (2)$$

式中, ν 为激光发射频率, $I(\nu)$ 为经过气体吸收后的光强, $I_0(\nu)$ 为未经过气体吸收的原始光强, $\sigma(\nu)$ 为中心吸收截面, P 为气体压强, $S(T)$ 为在温度 T 时的谱线吸收线强, $\varphi(\nu)$ 为吸收线型函数, L 为光路的总光程, C 为气体浓度。吸收信号的二次谐波形式可以表示为

$$H_2(\bar{\nu}, a) = \frac{-P \cdot S \cdot C \cdot L}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos(2\theta) d\theta, \quad (3)$$

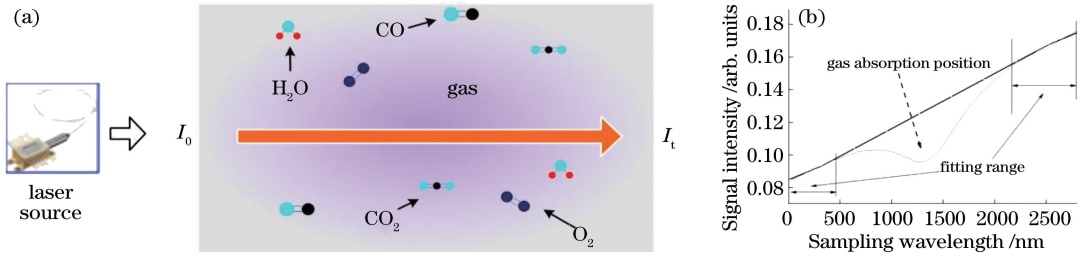


图 1 比尔-朗伯定理示意图。(a)气体吸收示意图；(b)经过气体吸收以后的信号示意图

Fig. 1 Schematic of Beer-lambert law. (a) Gas absorption diagram; (b) signal diagram after gas absorption

式中, a 表示波长调制幅度。所以, 同位素比值可转换为同位素分子吸收的二次谐波强度的比值, 即

$$R = \frac{C^X}{C} = \frac{H_2^X(\bar{\nu}, a) \times S}{H_2(\bar{\nu}, a) \times S^X}, \quad (4)$$

式中, C 和 C^X 分别表示某一元素的重同位素气体含量和轻同位素气体含量。

2.2 同位素测量谱线选择依据

以 $^{12}\text{CH}_4$ / $^{13}\text{CH}_4$ 这两种同位素气体测量为目标, 谱线选取一般遵循 3 个原则: 避免其他气体分子谱线

及自身吸收谱线的干扰; 选择的同位素谱线的低态能级相近, 并且其温度依赖性类似或相同; 同位素丰度与吸收线强的乘积接近, 即能准确反演出低浓度, 又不会在反演较高浓度时达到饱和。测量的甲烷气体碳同位素 (^{12}C 与 ^{13}C) 的谱线强度如图 2 所示^[21]。图 2(a) 为 $^{13}\text{CH}_4$ 同位素气体的吸收谱线, 图 2(b) 为 $^{12}\text{CH}_4$ 同位素气体的吸收谱线。考虑到煤矿瓦斯浓度、可探测精度及研究成本, 现阶段采用 1658 nm 附近的近红外波段双吸收谱线为测量中心谱线对。

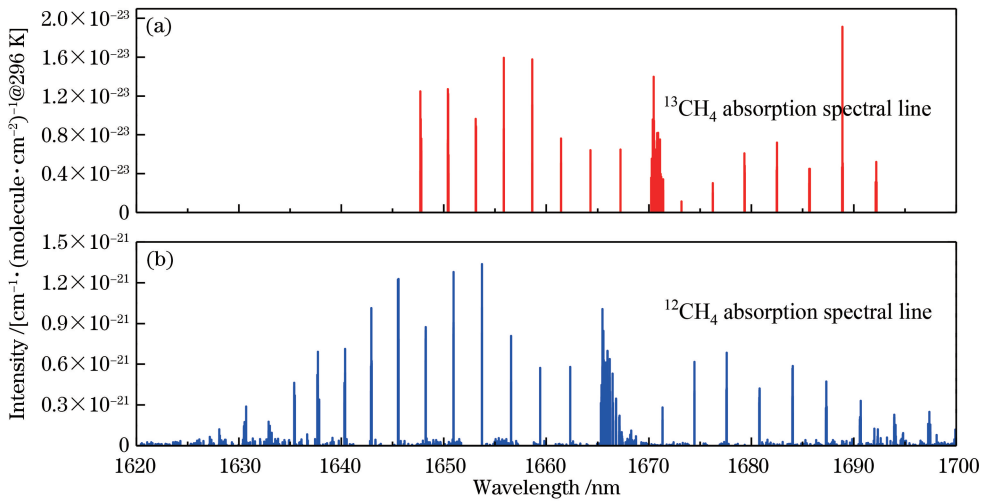


图 2 HITRAN 数据库中甲烷碳同位素在不同波长处的谱线强度。(a) $^{13}\text{CH}_4$; (b) $^{12}\text{CH}_4$

Fig. 2 Spectral line intensities of methane carbon isotope at different wavelengths in

HITRAN database. (a) $^{13}\text{CH}_4$; (b) $^{12}\text{CH}_4$

实验系统使用 1 个中心波长为 1658 nm 的 DFB 激光器, 通过扫描驱动电流得到 $^{13}\text{CH}_4$ 和 $^{12}\text{CH}_4$ 分别在 1658.62 nm 和 1658.77 nm 的 2 条吸收谱线。在 HITRAN 数据库下通过 simulate spectrum 仿真得到室温为 296 K、压强为 1 atm (1 atm = 1.013×10^5 Pa)、光程 1 m 时, 质量分数为 10^{-3} 的 $^{12}\text{CH}_4$ 、质量分数为 10^{-5} 的 $^{13}\text{CH}_4$ 在 5% 水汽干扰情况下的直接吸收光谱, 如图 3 所示。从仿真结果可以得到所选吸收谱线的强度和相互之间的波数差, 在所选的同位素谱线 $^{13}\text{CH}_4$: 1658.62 nm 和 $^{12}\text{CH}_4$:

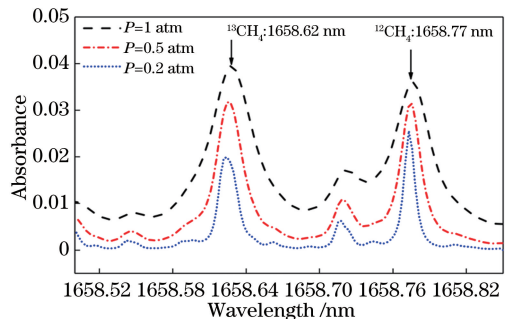


图 3 1658 nm 附近的 CH_4 光谱仿真结果

Fig. 3 Results of CH_4 spectral simulations at 1658 nm

1658.77 nm 处气体谱线的吸收强度在标准丰度下相差不大,且在该范围内没有水汽吸收谱线的干扰,相对于其他¹³CH₄的谱带,该谱线比较独立。表 1 为 1658.4~1659.6 nm 的详细光谱数据,¹³CH₄对应

的三条吸收谱线相对较近,谱线间隔均小于 0.01 nm,由于目前的 DFB 激光器不能将其有效分开,因此可以看作是一条吸收谱线,吸收强度为三者强度之和。

表 1 1658.4~1659.6 nm 波长内甲烷对应的光谱数据

Table 1 Selected spectral data of methane in 1658.4-1659.6 nm

Molecule	Wavelength /nm	Wavenumber /cm ⁻¹	Intensity /(cm•molecule ⁻¹)	E _{low} /cm ⁻¹
¹³ CH ₄	1658.62986	6029.07268	7.794 × 10 ⁻²²	62.8787
	1658.62535	6029.08908	7.802 × 10 ⁻²²	62.8797
	1658.62018	6029.10787	1.283 × 10 ⁻²¹	62.8811
¹² CH ₄	1658.77264	6028.55373	2.692 × 10 ⁻²³	104.7728

3 实验装置及控制系统

3.1 系统装置

实验系统框图如图 4 所示,可调谐半导体激光器受低频锯齿波和正弦波信号调制,输出波长同时覆盖¹²CH₄和¹³CH₄两条吸收谱线。激光器发出的光束经光隔离器、可调光阑、透镜等后,经过分束片被分为 1:9 两束,利用波长计实时监测弱光束的输出波长;强光束进入吸收腔体,经腔体多次反射后经聚焦镜会聚到 InGaAs 探测器上,通过自适应前置放大电路后被分为 3 路:第 1 路由示波器实时显示;第 2 路为光强提取电路,用于光强的修正^[22];第 3 路进入锁相放大器,用于获得对应的谐波信号。最后,进行数据采集、处理和气体浓度及同位素丰度的计算与分析。在实验过程中,引入标准参考信号

的波长中心位置和数字电阻调整形式相结合实现激光器输出波长的精确锁定^[23],保证输出波长的稳定性。并且由于气体吸收谱线的强度和展宽会受到腔体内部的温度和压力的影响,为保证测量结果的准确性,需要考虑腔体内部温度和压力的一致性和稳定性。因此,采用进气预热及加热带直热二级控温装置实现精度 0.01 °C 的温度精确控制。同时,被测测量气室内部气体的压强小于外界测量气压,那么由于压力差的作用被测气体会被“吸”入气室。在进气气路上安装质量流量控制器(MFC),一则控制气体流量,二来可以实现大压差情况下的压力缓冲,减小对腔内气压的冲击。同时,采用 PID 闭环控制系统实现压力和流量的精确控制。该系统通过比较设定参数值和传感器反馈值实时利用 MFC 对流量进行精确调节,已达到控制压力的目的。

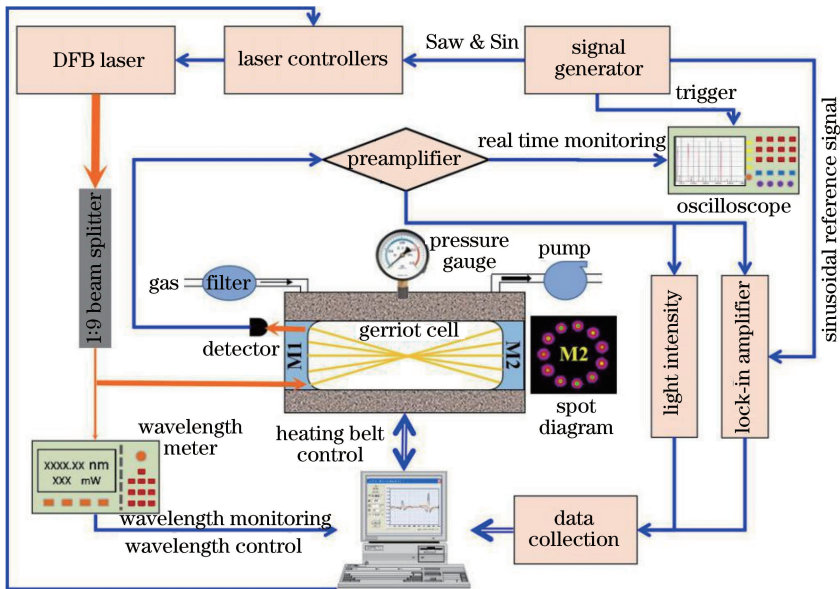


图 4 实验系统结构示意图

Fig. 4 Schematic of experimental setup

3.2 系统温度和压力控制方法

系统测量的精确度是衡量性能的重要指标,除受自身原理方法、技术的影响外,还受测量环境的影响,除对温度和压力进行算法上的修正外,还需对密闭的光学谐振腔进行温度、压强的精确控制,以期把环境因素的影响降至最低,有效地减少机械结构和镜片的形变概率,提高超精密测量的稳定性。需要说明的是,这里所说的精确控制并不是将其精确控制在不同温度和压强值,而是追求系统在某一值的稳定性。对温度而言,为保证气样不在吸收池内部产生水汽的凝结,采用进气预热和加热带直热两级

精确控温方式将吸收池内气体的温度控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的稳定幅度。压力控制必须满足恒压稳定、控制精度高等要求,其目的是减少气体间的交叉干扰,提高中心幅值等。为实现稳健性好、可靠性高的温度和压强的精确控制,引入图 5 所示的 PID,该算法以误差 $e(k)$ 、误差变化率 $\Delta e(k)$ 作为输入参量,在归纳控制模块技术知识和实际操作经验的基础上,建立与模块相适应的论域子集隶属度函数和针对 k_p 、 k_i 、 k_d 三个参数分别整定模糊控制表,实现参数的模糊自适应在线校正,从而实现腔体内部气体的温度和压强的精确控制。

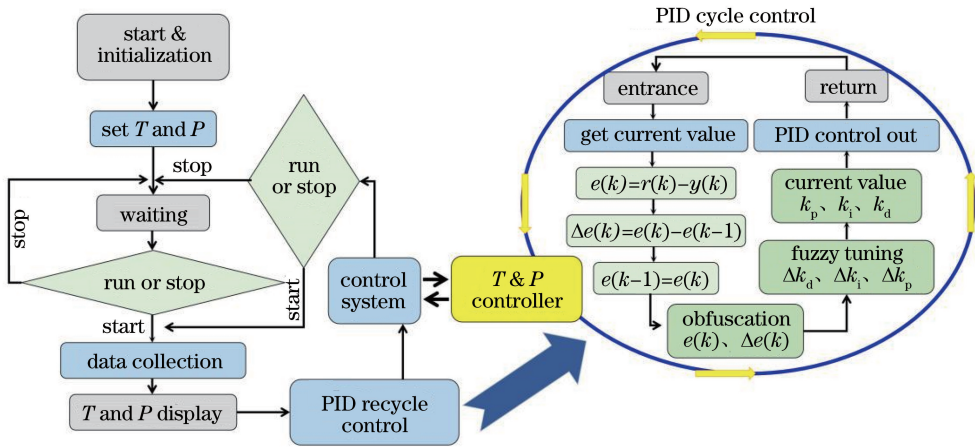


图 5 控制流程及模糊自适应 PID 闭环循环控制算法流程图

Fig. 5 Flow chart of control process and fuzzy adaptive PID closed-cycle control algorithm

4 数据结果及分析

图 6 为采用 TDLAS 对甲烷浓度及碳同位素比值进行在线检测分析的系统照片。主机部分后面板为进样气孔和出样气孔,需要说明的是采集的部分气样内可能会有煤粉等杂质,所以需要在仪器前端装配粉尘过滤装置,然后将直径为 6 mm 的不锈钢气管与流量控制电磁阀相连,电磁阀后端连接吸收池腔体。吸收池腔体的出气孔连接有电磁阀和抽气

气泵,可将样气从气袋抽入吸收池腔体内。前后两个电磁阀的作用是控制气样进入速度,以满足抽气过程中信号的稳定性及抽取压力的实时控制。系统前面板的 USB 口用于与上位机进行数据传输,上位机主要进行数据的处理和记录,并实时显示甲烷浓度和碳同位素的比值。在某煤矿测试现场,使用橡皮球采样袋采集留巷防火取样点、抽采巷抽放孔等 10 组不同煤层和位置的瓦斯样品,样品编号及采样位置信息如表 2 所示。



图 6 现场测试装置照片(右图为使用的橡皮采样球)

Fig. 6 Photo of test-field equipment (right photo shows sampling rubber balls)

表 2 样品采样位置列表
Table 2 List of sampling positions

Number	Sampling position	Number	Sampling position
SM-1	5# U-type borehole height in 912 air way	SM-6	4# fire prevention observation points in 7 ₁ 33 air way
SM-2	Bedding hole in 912 air way	SM-7	50 groups of 1# holes in 1# extraction way of east-wing of No. 3 mining area
SM-3	1#-1 fire prevention observation points in 7 ₁ 35 retain roadways	SM-8	42 groups of 1# holes in 1# extraction way of east-wing of No. 3 mining area
SM-4	1#-2 fire prevention observation points in 7 ₁ 35 retain roadways	SM-9	43 groups of 1# holes in 2# extraction way of east-wing of No. 3 mining area
SM-5	36# bedding hole in west 7 ₁ 35 air way	SM-10	35 groups of 1# holes in 2# extraction way of east-wing of No. 3 mining area

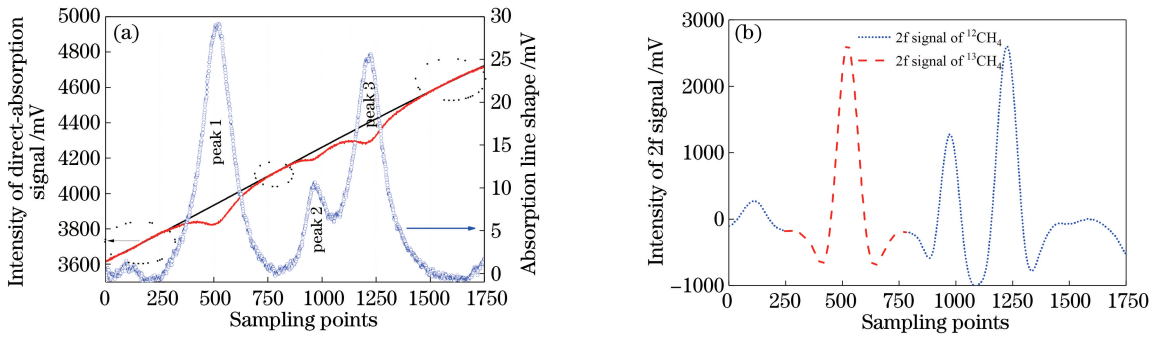


图 7 系统测量得到的甲烷同位素气体样品的信号谱线。(a)直接吸收信号；(b)二次谐波信号(2f)

Fig. 7 Signal spectra of methane isotopic gas samples using proposed system.

(a) Direct-absorption signals; (b) second harmonic signals(2f)

样本气体在常压情况下,图 7(a)中曲线所示为获得的直接吸收光谱信号,直线为对图中三个圆圈出部分(没有吸收情况下的调制信号采样区域)进行三阶曲线拟合处理后获得的原始拟合调制光强信号曲线,点线为利用取对数算法处理后的甲烷同位素气体的吸收光谱信号。得到的相对应的二次谐波信号如图 7(b)所示。从图中可以看到 peak1 相对独立,peak2 右边和 peak3 左边之间存在少量的信号干扰,为便于区分,对直接吸收信号采用分段 Voigt 拟合,对二次谐波信号分别采用无干扰侧的峰峰值进行求解。

对采集的 10 个样气进行测量,将所得数据进行整理和分析,得到如图 8 所示的样气中甲烷气体的浓度信息和¹³C 丰度分布信息。对于不同位置所采集的瓦斯气样,其中甲烷浓度差别较大,从最低值的 0.94%到最高值的 83.91%。其中,10 组样气中有两个在同一位置上采集,SM-3 和 SM-4 都在 7₁ 35 留巷防火取样点 1# 处采集,两者的浓度相差仅有 0.1%,可以说明测量系统可以实现对浓度的准确区分和测量;从顺层孔采集的样气中甲烷的浓度均高于防火取样点所采集的,不同抽采巷抽放孔的甲烷

浓度相差较大。同一位置采集的样气 SM-3 和 SM-4 的¹³C 丰度分别为-66.48‰和-66.75‰,两者差值在该系统分辨率之内,可进行有效判别;在同一煤层采集的样气 SM-1 和 SM-2 中¹³C 丰度分别为-48.42‰和-49.68‰,通过数据可以判断该两组气样采样于同一个煤层。

研究表明,成气母质和成熟度是甲烷碳同位素的主要控制因素,同时碳同位素特征又可反过来反映煤层的特征。如我国煤层混合气源 δ¹³C 变化范围为-78‰~-13‰,分布范围广,同位素组成总体上偏轻,而且不同地区、不同地质时代和不同煤级中 δ¹³C 的分布特征也有所不同。就地区而言,华北煤层气 δ¹³C 为-78‰~-28‰,东北煤层气 δ¹³C 为-68‰~-49‰,华南煤层气 δ¹³C 为-68‰~-25‰。华北和华南的煤层主要形成于晚古生代,经历了多阶段的构造演化,煤化作用的地质背景较为复杂,煤级跨度大,生气历程长,δ¹³C 变化大。东北煤层主要形成于中-新生代,热演化历程及其控制因素相对简单,煤级普遍较低,δ¹³C 分布较为集中^[24]。一般认为煤层气分为生物成因气和热成因气,如果 δ¹³C 值小于-55‰,则为生物成因气;如果

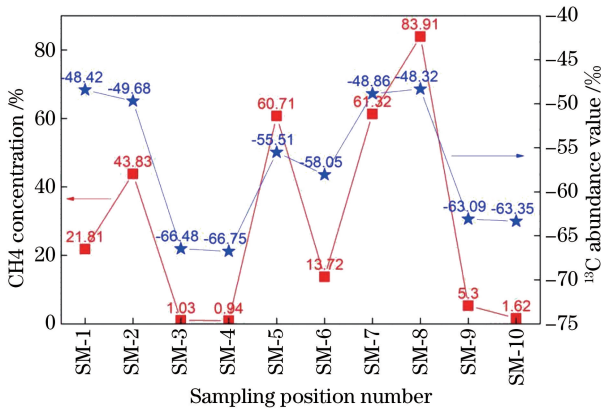


图 8 煤矿采样瓦斯浓度及同位素丰度测量值。正方形点线为某煤矿不同采样点的样气中甲烷浓度测量特征分布值；星形点线为某煤矿不同采样点的样气中甲烷碳同位素丰度测量分布值

Fig. 8 Measurement distribution values of methane concentration and carbon isotopic abundance of coal mine samples. Dotted square line stands for distribution values of methane concentrations at different sampling positions of coal mine; dotted star line stands for distribution values of methane carbon isotope abundances at different sampling positions of coal mine

$\delta^{13}\text{C}$ 值等于 -55% ，则为混合气；如果 $\delta^{13}\text{C}$ 值大于 -55% ，则为热成因气^[25]。按照分析，所测量的 10 组数据中生物成因气和热成因气所占比例相当，同时经过多次数据比对可认为上述煤层中的瓦斯气体成因为混合气体的可能性较大。

5 结 论

TDLAS 作为传统的气体检测技术之一可以很好地获得煤矿井下瓦斯的具体成分，选取 1658 nm 附近的近红外吸收谱线，采用 PID 对腔体进行温度和压力的实时控制，实现双光谱¹²CH₄和¹³CH₄碳同位素丰度的实时在线测量，并结合地球化学理论知识对某煤矿井下的 10 组不同位置采样点的样品进行成因类型分析判识，可以确定区分不同煤层及相邻煤层的瓦斯特征值。因此，该技术的发展不仅有望实现高精度的同位素测量，不仅可以避免传统技术在体积大、结构复杂、造价昂贵、分析过程耗时长及需要对样品进行复杂预处理方面的不足；而且，在不久的将来有望实现对井下实际样品的原位在线测量与分析，为后期更加准确的同位素测量提供保障。在后期的研究过程中，希望能够采用吸收更强的气体吸收谱线结合腔增强吸收光谱技术等先进方法进一步实现高灵敏度的碳同位素原位在线测量，以满足大气本底值、混合气

样等众多不同领域的监测需求。

参 考 文 献

- [1] Yuan L. Theory and technology of gas drainage and capture in soft multiple coal seams of low permeability [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2004.
袁亮. 松软低透煤层群瓦斯抽采理论与技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2004.
- [2] Duan L J, Tang S H, Zhu B C. Review and prospect of research on stable carbon isotope of CBM [J]. China Coalbed Methane, 2006, 3(4): 35-38.
段利江, 唐书恒, 朱宝存. 关于煤层甲烷稳定碳同位素研究的回顾与展望[J]. 中国煤层气, 2006, 3(4): 35-38.
- [3] Bai Z P, Zhang L W, Peng L, *et al.* Application of stable isotope to trace to the sources and trail pollutants [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2006, 19(4): 29-32.
白志鹏, 张利文, 彭林, 等. 稳定同位素在污染物溯源与示踪中的应用[J]. 城市环境与城市生态, 2006, 19(4): 29-32.
- [4] Xu Z J, Liu Q F, Zheng Q M, *et al.* Origins and carbon isotopic composition of coalbed methane and carbon dioxide from Taiyuan formation, Northern Qinshui Basin, China [J]. Journal of China Coal Society, 2016, 41(6): 1467-1475.
徐占杰, 刘钦甫, 郑启明, 等. 沁水盆地北部太原组煤层气碳同位素特征及成因探讨[J]. 煤炭学报, 2016, 41(6): 1467-1475.
- [5] Zazzeri G, Lowry D, Fisher R E, *et al.* Carbon isotopic signature of coal-derived methane emissions to atmosphere: from coalification to alteration [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 16(21): 13669-13680.
- [6] Hu G Y, Li J, Ma C H, *et al.* Characteristics and implications of the carbon isotope fractionation of desorbed coalbed methane in Qinshui coalbed methane field, China [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(6): 267-272.
- [7] Ju Y W, Li Q G, Yan Z F, *et al.* Origin types of CBM and their geochemical research progress [J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(5): 806-815.
据宜文, 李清光, 颜志丰, 等. 煤层气成因类型及其地球化学研究进展[J]. 煤炭学报, 2014, 39(5): 806-815.
- [8] Peng W L, Hu G Y, Huang S P, *et al.* Natural gas geochemical characteristics and genetic analysis: a case study of the Dongsheng gas field in the Ordos basin of China [J]. Journal of China University of

- Mining & Technology, 2017, 46(1): 74-84.
- 彭威龙, 胡国艺, 黄士鹏, 等. 天然气地球化学特征及成因分析: 以鄂尔多斯盆地东胜气田为例[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(1): 74-84.
- [9] Ji M Q, Lin H, Ding T, *et al.* Optimization of identification of honey adulteration by liquid chromatography/elementary analysis-isotope ratio mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(3): 498-505.
- 季美泉, 林宏, 丁涛, 等. 液相色谱/元素分析仪-同位素质谱法鉴定蜂蜜掺假的方法改进[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(3): 498-505.
- [10] Zhu M, Tian H H, Tang X Y. Applications of isotopic technique in atmospheric methane research[J]. Environment and Exploitation, 1998, 13(2): 1-6.
- 朱玫, 田洪海, 唐孝炎. 同位素方法在大气甲烷研究中的应用[J]. 环境与开发, 1998, 13(2): 1-6.
- [11] Cappa C D, Hendricks M B, Depaolo D J, *et al.* Isotopic fractionation of water during evaporation[J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D16): 4525-4534.
- [12] Sigrist M W, Bartlome R, Marinov D, *et al.* Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes[J]. Applied Physics B, 2008, 90(2): 289-300.
- [13] Zhang Z R, Pang T, Yang Y, *et al.* Development of a tunable diode laser absorption sensor for online monitoring of industrial gas total emissions based on optical scintillation cross-correlation technique[J]. Optics Express, 2016, 24(10): A943-A955.
- [14] Zang Y P, Nie W, Xu Z Y, *et al.* Measurement of trace water vapor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(11): 1130004.
- 臧益鹏, 聂伟, 许振宇, 等. 基于可调谐二极管激光吸收光谱的痕量水汽测量[J]. 光学学报, 2018, 38(11): 1130004.
- [15] Cui H B, Wang F, Li M Y. Measurements of CO₂ temperature and concentration in high temperature environment based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(5): 053003.
- 崔海滨, 王飞, 李玫仪. 基于 TDLAS 技术测量高温环境中 CO₂ 的温度和浓度[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(5): 053003.
- [16] Lü X C, Li G L, Li H, *et al.* Application of feature-extraction-based extreme learning machine algorithm in tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911013.
- 吕晓翠, 李国林, 李晗, 等. 基于特征提取的极限学习机算法在可调谐二极管激光吸收光谱学中的应用[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911013.
- [17] Xia H, Dong F Z, Han L, *et al.* The study of atmospheric carbon isotope with laser absorption spectroscopy at the mid-infrared wavelength[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(11): 3365-3369.
- 夏滑, 董凤忠, 韩萃, 等. 中红外波段大气碳同位素激光吸收光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3365-3369.
- [18] Han L, Xia H, Dong F Z, *et al.* Progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911003.
- 韩萃, 夏滑, 董凤忠, 等. 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911003.
- [19] Castrillo A, Casa G, Kerstel E, *et al.* Diode laser absorption spectrometry for ¹³CO₂/¹²CO₂ isotope ratio analysis: investigation on precision and accuracy levels[J]. Applied Physics B, 2005, 81(6): 863-869.
- [20] Cooper D E, Warren R E. Frequency modulation spectroscopy with lead-salt diode lasers: a comparison of single-tone and two-tone techniques[J]. Applied Optics, 1987, 26(17): 3726-3732.
- [21] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, *et al.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2017, 203: 3-69.
- [22] Zhang Z R, Dong F Z, Wu B, *et al.* In-situ measurement of HF gas in industrial situation based on TDLAS technology[J]. Journal of Optoelectronics & Laser, 2011, 22(11): 1691-1694.
- 张志荣, 董凤忠, 吴边, 等. 基于 TDLAS 技术的工业环境中 HF 气体在线监测[J]. 光电子·激光, 2011, 22(11): 1691-1694.
- [23] Han L, Xia H, Pang T, *et al.* Frequency stabilization of quantum cascade laser for spectroscopic CO₂ isotope analysis[J]. Infrared Physics & Technology, 2018, 91: 37-45.
- [24] Song Y, Liu S B, Zhao M J, *et al.* Difference of gas pooling mechanism between coalbed methane gas and conventional natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2011, 31(12): 47-53, 126.
- 宋岩, 柳少波, 赵孟军, 等. 煤层气与常规天然气成藏机理的差异性[J]. 天然气工业, 2011, 31(12): 47-53, 126.
- [25] Rice D D, Claypool G E. Generation, accumulation, and resource potential of biogenic gas[J]. AAPG Bulletin, 1981, 65(1): 5-25.