第 41 卷 第 10 期/2021 年 5 月/光学学报 研究论文

光学学报

近红外激光甲烷同位素丰度传感器

张天羽[1,2]，刘志伟[1,2]，张磊[1,2]，卢宏斌[1,2]，郑传涛[1,2*]，王一丁[1,2]

[1]吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室，电子科学与工程学院，吉林 长春 130012；

[2]吉林省红外气体传感技术工程研究中心，吉林 长春 130012

摘要 面向石油化工等领域的气体检测分析应用，本团队采用可调谐激光二极管吸收光谱技术，研制了一种近红外激光甲烷(CH_4)同位素丰度传感器。为了提高同位素丰度的检测稳定性，采用自主开发的双比例阀压力控制模块动态控制气室压强。设定目标压强为 13.332 kPa，30 min 压强监测结果的均值为 13.326 kPa，1σ 标准差为 25 Pa。为了提高同位素丰度的检测精度，采用线性回归算法替代传统的吸光度峰值比方法，并使用体积分数为 5×10^{-3} 的标准 CH_4 气体开展检测实验，将两种方法的检测结果进行了对比。结果表明：使用吸光度峰值比方法得到的同位素丰度($\delta^{13}CH_4$)均值为 1.633%，1σ 标准差为 0.962%，该结果与理论值偏差较大，且稳定性较差；使用线性回归算法得到的 1σ 标准差为 0.367%，均值为−4.652%，与自然界甲烷的同位素丰度结果一致，该算法检测结果的稳定性是吸光度峰值比方法的 2.62 倍。本文提出的压力控制方案和线性回归算法，为研制可实用化的同位素丰度传感器奠定了基础，在环境保护、资源勘探等领域具有潜在的应用前景。

关键词 光谱学；红外光谱；线性回归算法；压力控制；同位素检测

中图分类号 TN21 **文献标志码** A **doi**：10.3788/AOS202141.1030001

Near-Infrared Laser Sensor for Detection of Methane Isotope Abundance

Zhang Tianyu[1,2], Liu Zhiwei[1,2], Zhang Lei[1,2], Lu Hongbin[1,2], Zheng Chuantao[1,2*], Wang Yiding[1,2]

[1] *State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin* 130012, *China*;

[2] *Jilin Provincial Engineering Research Center of Infrared Gas Sensing Technique, Changchun, Jilin* 130012, *China*

Abstract In this paper, we developed a near-infrared laser sensor for the detection of methane (CH_4) isotope abundance with tunable laser diode absorption spectroscopy for gas detection and analysis applications in petrochemical and other fields. To improve the stability of isotope abundance detection, we adopted a customized pressure control module with two electronic proportional valves to dynamically control the pressure of the gas cell. With the target pressure being set to 13.332 kPa, the average monitoring pressure in 30 min was 13.326 kPa, and the 1σ standard deviation was 25 Pa. To improve the detection accuracy of isotope abundance, we applied a linear regression algorithm instead of the traditional absorbance maximum ratio method. The detection experiment was carried out with 5×10^{-3} (volume fraction) standard CH_4 gas, and the results of the two methods were compared. The results demonstrate that the average isotope abundance ($\delta^{13}CH_4$) obtained by the absorbance maximum ratio method is 1.633%, and the 1σ standard deviation is 0.962%. The results largely deviate from the theoretical values and have poor stability. The 1σ standard deviation obtained by the linear regression algorithm is 0.367%, and the average value

收稿日期：2020-10-28；**修回日期**：2020-11-30；**录用日期**：2020-12-08

基金项目：国家重点研发计划(2016YFC0303902)、国家自然科学基金(61775079，61627823，61960206004)、吉林省科技发展计划(20180201046GX，20190101016JH，20200401059GX)

* **E-mail**：zhengchuantao@jlu.edu.cn

is −4.652%, which is consistent with the isotope abundance results of natural CH_4. The stability of the linear regression algorithm detection results is three times that of the maximum ratio method. The pressure control scheme and linear regression algorithm proposed in this article lay a foundation for the development of practical isotope abundance sensors and show potential application prospects in environmental protection, resource exploration, and other fields.

Key words spectroscopy; infrared spectroscopy; linear regression algorithm; pressure control; isotope detection

OCIS codes 300.6340; 300.6360; 040.3060

1 引 言

甲烷(CH_4)是瓦斯、大气温室气体的主要成分，精确、快速、便捷地检测甲烷浓度，对于生产安全以及环境保护具有重要意义[1-2]。甲烷同位素比在能源开采[3]、大气环境保护[4]、煤层成因分析[5]等方面具有广泛应用。煤层中的瓦斯组分相对简单，单靠组分很难判断煤层的来源信息和演化过程[6]，但煤层气中的甲烷同位素比却可以用来表征煤层成因及来源[7]，因此，对甲烷分子碳同位素丰度($\delta^{13}CH_4$)的检测十分重要。基于同位素比质谱技术(IRMS)的商用质谱仪虽然可以对同位素进行较高精度的检测，但其具有无法分辨同质分子、体积大、成本高、操作较为繁琐、需要定期维护等缺点，进而制约了其作为便携式测量仪器的应用潜力[8-9]。色谱法[10]和火焰离子化法[11]具有仪器结构复杂、稳定性差等突出缺点。同种分子的各类同位素都有其各自特定的红外吸收谱线，利用相应的吸收谱线可以检测某一特定分子的同位素比，从而克服了 IRMS 技术无法区分同质分子的缺点。红外吸收光谱技术具有响应时间短、仪器体积小、灵敏度较高等优点，已被广泛应用于同位素的测量[12]。

压强会影响吸收谱线的幅值和展宽，所以需要稳定地控制压强。对于红外气体传感器，压力控制模块应具有小型化、便于集成、控制精度高等优点。本研究团队自主开发的基于比例-积分-微分(PID)闭环控制算法的双比例阀控压模块，可以实现压强的稳定控制以及较高的集成度。传统的用于检测同位素丰度的方法为吸光度峰值比方法，但该方法在测量过程中仅采用峰值点，因此存在测量精度低、稳定性较差的问题。为了解决这一问题，本文使用线性回归算法进行浓度拟合，即将标准吸收截面与实际吸光度信号按照既定线性回归模型进行拟合，以提高同位素丰度的检测精度，同时实现实时的在线测量。最后，本文通过开展标准浓度甲烷气体的检测实验对比了线性回归算法和吸光度峰值比方法的性能。

2 甲烷同位素吸收谱线

选取同位素吸收线对时，一般需要考虑以下几个原则：

1) 同位素吸收线对的间隔最好小于两个波数，以便使可调谐激光器的发光波长可以完整地扫描过整个吸收线对，且线对之间没有重叠；

2) 同位素吸收谱线不受其他气体分子的干扰，尤其是水汽分子；

3) 同位素吸收线对之间具有相近的低态能级，从而降低同位素丰度的温度依赖性；

4) 在自然界标准浓度比例下，各同位素的吸收强度应处于同一数量级，以利于提高检测精度。

依据以上 4 个原则，本文在近红外波段 6028.85 cm^{-1} 附近，选取了间隔为 1 cm^{-1} 的甲烷同位素吸收线对；然后基于 HITRAN 数据库，在 296 K 温度下，对所选波段(6028.2～6029.5 cm^{-1})的甲烷同位素分子吸收线进行仿真，仿真得到的吸收线强如图 1 所示，其中同位素占比为自然标准比例($^{12}CH_4$：98.8274%，$^{13}CH_4$：1.1103%)。如图 1 中标注所示，最终选择的同位素吸收线对分别位于 6028.5537 cm^{-1} 和 6029.1079 cm^{-1}，它们的吸收强度分别约为 2.50×10^{-23} cm/molecule 和 1.50×10^{-23} cm/molecule，处于同一数量级。

HITRAN 数据库中所选吸收线的详细参数如表 1 所示。

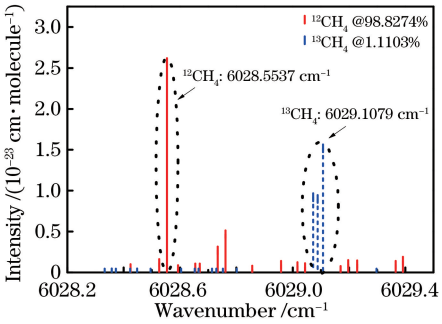

图 1 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 在 6028.2～6029.5 cm^{-1} 波段的吸收线(296 K)

Fig. 1 Absorption line of $^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$ within the range of 6028.2–6029.5 cm^{-1} (296 K)

表 1 所选吸收线对的详细指标[13]

Table 1 Detailed indicators of the selected absorption line pair[13]

Molecule	Wavenumber / cm^{-1}	Intensity / ($cm \cdot molecule^{-1}$)	E_{Low}/cm^{-1}	ΔE /cm^{-1}	ΔT_{MAX}/K
$^{12}CH_4$	6028.5537	2.5720×10^{-23}	104.7728	41.8929	1.5046
$^{13}CH_4$	6029.0727	9.1990×10^{-24}	62.8787	41.8929	1.5046
	6029.0890	8.9780×10^{-24}	62.8798		
	6029.1079	1.5180×10^{-23}	62.8811		

可以发现，$^{13}CH_4$ 吸收线由三条谱线构成，它们之间的间隔均在 0.05 cm^{-1} 以内，并且它们的吸收线强、低态能级都很接近，故可以将其视为一条吸收线来处理。同位素丰度受温度的影响很大，它们之间的关系为[14]

$$\Delta\delta \approx \Delta T \times \frac{\Delta E}{KT^2} \times 100\%, \tag{1}$$

式中：$\Delta\delta$ 为同位素丰度的变化量；ΔT 为当前温度的变化量；K 为玻尔兹曼常量(0.7194)；T 为条件温度(296 K)；ΔE 为吸收线对之间的低态能级之差。

将 $^{13}CH_4$ 三条吸收线低态能级的平均值作为 $^{13}CH_4$ 的低态能级。根据表 1 中的数据，按照(1)式计算得到温度变化 1 K 时同位素丰度的变化量 $\Delta\delta$ 低至 0.066%。通常将同位素丰度变化千分之一时对应的温度变化量 ΔT_{MAX} 作为衡量吸收线温度依赖性的指标，计算得到所选吸收线对的 ΔT_{MAX} 为 1.5046 K。

根据 HITRAN 数据库，在温度为 296 K，光程为 26 m，压强分别为 101.325 kPa、50.663 kPa、13.332 kPa 的条件下，本文模拟得到了标准甲烷(体积分数为 5×10^{-3})在 5%(体积分数)水汽干扰下的吸光度曲线，如图 2 所示。可以看出，在该波段内，水汽对甲烷的干扰可以忽略。在较大的压强(101.325 kPa 和 50.663 kPa)下，吸收线展宽较为严重，无法对吸收信号进行基线拟合，直接吸收光谱技术(DAS)将不再适用，故最终将测量压强选定为 13.332 kPa。

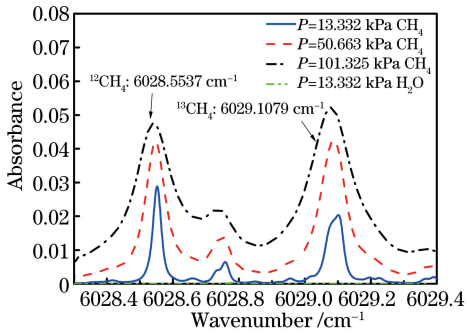

图 2 甲烷和水汽在 6028.2～6029.4 cm^{-1} 范围内的吸光度曲线(甲烷体积分数为 5×10^{-3}，水汽体积分数为 5%，温度为 296 K，光程为 26 m，压强分别为 101.325 kPa、50.663 kPa、13.332 kPa)

Fig. 2 Absorbance curves of CH_4 and H_2O at 6028.2–6029.4 cm^{-1} (volume fraction of CH_4 is 5×10^{-3}, volume fraction of H_2O is 5%, temperature is 296 K, optical path is 26 m, and pressure is 101.325, 50.663, and 13.332 kPa)

3 传感器系统设计

3.1 气室压力控制模块设计

气室压力控制模块由压力传感器、两个比例阀、气泵和控制电路组成，如图 3 所示。初始化完成后，设定目标压力值，经比例阀 1(EPV1)开始进气，压力传感器实时读取多通池内的压强，并将压强传送给控制电路，进行实时显示。控制电路保持驱动比例阀 1 的脉冲宽度调制(PWM)信号占空比恒定，从

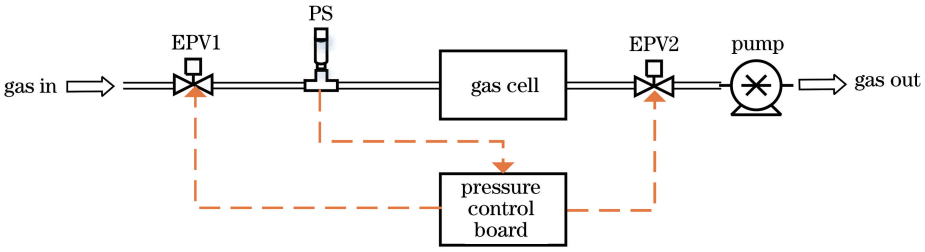

图 3 压力控制模块结构图(EPV：电控比例阀；PS：压力传感器)

Fig. 3 Pressure control module structure diagram(EPV: electronic proportional valve; PS: pressure sensor)

而固定比例阀的开关程度，稳定进气流量。使用比例-积分-微分(PID)闭环控制算法调节驱动比例阀 2 的 PWM 信号的占空比，通过改变流经比例阀 2 的电流动态地调节该阀的开关程度，实现气室内压强的动态稳定。

设定气室的目标工作压强为 13.332 kPa，图 4 为控压性能的测试结果。从图 4 中可以看出，在稳定状态下连续检测 30 min，1σ 标准差为 25 Pa，均值为 13.326 kPa 。

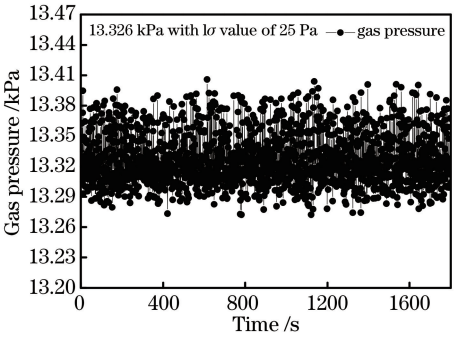

图 4 连续检测 30 min 的压强控制结果

Fig. 4 Pressure control results obtained by continuous detection of 30 min

3.2 线性回归算法

线性回归算法是一种用于确定系统模型中两个或多个变量之间线性依赖关系的常用算法[15-17]，它根据多组(X,Y)数据对对既定线性回归模型的各项系数进行拟合，得到一个使所有数据对均方差最小的最佳系数组。由朗伯-比尔定律可知，在本团队研制的同位素丰度传感器中，气体分子浓度与测得的吸光度值之间存在一定的线性关系，因此，可以将目标气体分子在系统中的浓度反演归纳为二元线性回归分析模型[18]，即

$$A_{\mathrm{Det}}=n_{^{12}\mathrm{CH}_4}\cdot\sigma_{^{12}\mathrm{CH}_4}\cdot L+n_{^{13}\mathrm{CH}_4}\cdot\sigma_{^{13}\mathrm{CH}_4}\cdot L+\varepsilon, \tag{2}$$

式中：A_{Det}、n、σ 和 L 分别代表采集的吸光度、气体分子密度、标准吸收截面和有效光程；ε 为常数项。在回归过程中引入常数项 ε，以适应系统中噪声产生的影响。将采集得到的离散吸光度 A_{Det} 以及从 HITRAN 数据库中提取的与 A_{Det} 波长对应且点数相同的 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 的离散标准吸收截面 σ，按照(2)式所示的线性回归分析模型，进行点对点回归分析，拟合反演 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 的分子密度 n(线性回归模型的最佳系数)，最后通过单位换算求得各自的浓度，进而得到同位素丰度。其中标准吸收截面 $\sigma_{^{12}\mathrm{CH}_4}$ 和 $\sigma_{^{13}\mathrm{CH}_4}$ 是在压强为 13.332 kPa 和温度为 296 K 条件下仿真得到的。气室的有效光程 L 是通过使用标准甲烷气体(体积分数为 1×10^{-2})预先标定得到的，其值为 29.7 m。

与吸光度峰值比方法相比，线性回归算法具有明显优势。前者只采用吸光度最大值一个数据点来反演浓度，受噪声影响而波动较大，且无法保证同时采集到 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 的吸光度最大值，因此得到的同位素浓度(丰度)的准确性和稳定性较低。并且，由于 $^{13}CH_4$ 的三根吸收线间隔很小(小于 0.05 cm^{-1})，吸光度重叠，吸收线型为非标准线型，故无法使用标准线型拟合来减小噪声。线性回归算法是利用采集的一个周期内所有的吸光度数据点与离散标准吸收截面进行多点拟合的一种统计学办法，相比于一个数据点可以更好地克服噪声的影响，且无需使用标准线型进行拟合处理，对于 $^{13}CH_4$ 吸光度重叠的情况更加适用。

3.3 系统结构设计

CH_4 同位素丰度传感系统的结构如图 5 所示。光学部分利用自主设计的内嵌 MATLAB 的 LabVIEW 信号发生及数据处理平台，通过控制电流驱动及温控一体化模块(型号为 LDTC0520)来驱动分布式反馈激光器(中心波长为 1658 nm)，设定驱动电流和工作温度分别为 72.5～85 mA 和 39 ℃，以覆盖选定的光谱范围。出射的激光进入有效光程为 29.7 m 的多通池，经多次反射吸收后，由铟镓砷探测器(型号为 PDA10D-EC)接收。电学部分使用数据采集卡(型号为 USB-6211)采集探测器输出的吸收信号，并将其传送至 LabVIEW 数据处理平台，再利用小波去噪、线性回归反演算法进行处理，最终反演得到甲烷同位素丰度。在气体处理部分，通过自主开发的基于 PID 控制算法的双比例阀压力控制模块，实现对气体多通池 13.332 kPa 压强的动态控制。

4 系统性能分析

4.1 甲烷气体检测实验

为了测试传感器的检测性能，使用体积分数为 5000×10^{-6} 的标准甲烷作为待测气体进行实验。图 6(a)为实验流程。首先对探测器得到的吸收信号进行小波去噪处理，处理结果如图 6(b)所示。可见，经过小波去噪后，吸收信号(实线)的噪声明显降低。然后进行基线拟合，得到测量的吸光度信号，基线拟合的结果如图 6(c)所示。最终使用线性回归算法对测量的吸光度信号与标准吸收截面进行点对

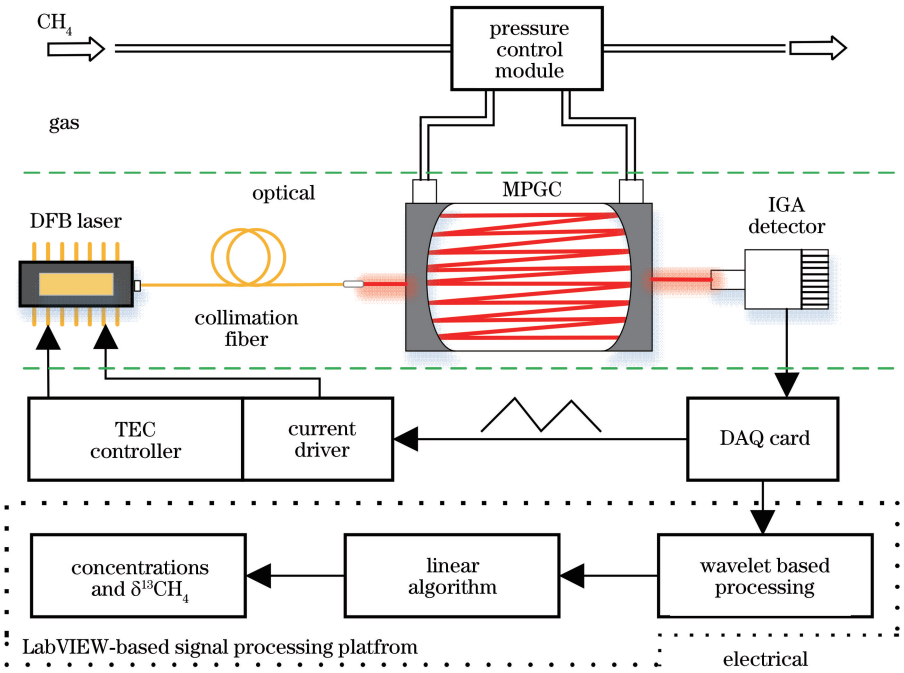

图 5 实验系统框图(MPGC:多通池;DAQ:数据采集卡;DFB laser:分布式反馈激光器;TEC:半导体制冷器)

Fig. 5 Experimental system block diagram (MPGC: multi pass gas cell; DAQ: data acquisition; DFB laser: distributed feedback laser; TEC: thermo electric cooler)

点回归反演,得到$^{12}CH_4$ 和$^{13}CH_4$ 的浓度,从而得到同位素丰度。图 6(d)为线性回归算法的原理示意图,其中黑色实线为采集得到的离散吸光度信号,长划线为$^{12}CH_4$ 离散标准吸收截面,虚线为$^{13}CH_4$ 离散标准吸收截面,将它们代入(2)式所示的线性回归模型,拟合反演$^{12}CH_4$ 和$^{13}CH_4$ 的浓度,最终求得同位素丰度。使用线性回归算法得到的连续 30 min 测量的$^{12}CH_4$ 和$^{13}CH_4$ 浓度结果如图 7 所示,可见,$^{12}CH_4$ 和$^{13}CH_4$ 体积分数的均值分别为 4.97549×10^{-3} 和 5.163×10^{-5},它们的 1σ 标准差分别为 17.7×10^{-6} 和 0.11×10^{-6}。

为了更加精确地表示同位素占比的变化,通常习惯使用相对参量同位素丰度而不是绝对参量同位素浓度进行表征。同位素丰度表征的是相对于标准同位素比的偏差程度,其定义为[19]

$$\delta^{13}CH_4=\left(\frac{{}^{13}C_{Det}/{}^{12}C_{Det}}{{}^{13}C_{Std}/{}^{12}C_{Std}}-1\right)\times100\%,\quad(3)$$

式中:C_{Det} 和 C_{Std} 分别代表检测的体积分数和标准体积分数,标准碳同位素比($^{13}C_{Std}/{}^{12}C_{Std}\approx0.0112591$)是从 Vienna Pee Dee Belemnite[20]标准中得到的。甲烷样气是通过重力法制备的,该方法是一种静态标准气体混合物的制备方法[21-22]。从商用同位素甲烷分析仪(PICARRO,型号为 G2201-i)的测量结果可以发现,此类甲烷样品的 $\delta^{13}CH_4$ 值为$-4\%\sim-5\%$,与自然界中甲烷的同位素丰度范围一致[23]。使用线性回归算法和吸光度峰值比方法,对同位素丰度 $\delta^{13}CH_4$ 进行了测量,图 8、9 给出了两种方法连续测量 30 min 的 $\delta^{13}CH_4$ 结果。由图 8、9 可以看出,线性回归算法和吸光度峰值比方法得到的 $\delta^{13}CH_4$ 的均值分别为-4.652%和 1.633%,显然前者的结果与经验值更相符[23],后者的误差较大。除此之外,线性回归算法和吸光度峰值比方法得到的 $\delta^{13}CH_4$ 的标准差分别为 0.367%和 0.962%,前者的稳定性是后者的 2.62 倍,稳定性更高。可以看出,与只用一点的吸光度峰值比方法相比,本文采用的多点拟合的线性回归算法具有更强的抗噪声能力,检测结果也更加准确,具有较明显的优势。

最后本文计算了线性回归算法得到的 $\delta^{13}CH_4$ 数据的 Allan 方差,结果如图 10 所示。当积分时间为 0.6 s 时,同位素丰度的检测精度为 0.305%。当积分时间增加到 60 s 时,同位素丰度的检测精度达到了 0.091%,该值为整个系统的理论最小检测下限。在 60 s 之前,Allan 方差随着时间延长呈线性下降,说明这个阶段高斯白噪声起主要作用;在 60 s 以后,Allan 方差随着时间延长开始上升,说明系统的漂移噪声成为主导。

4.2 系统误差来源分析

压强波动是系统误差来源的一方面。为了表征

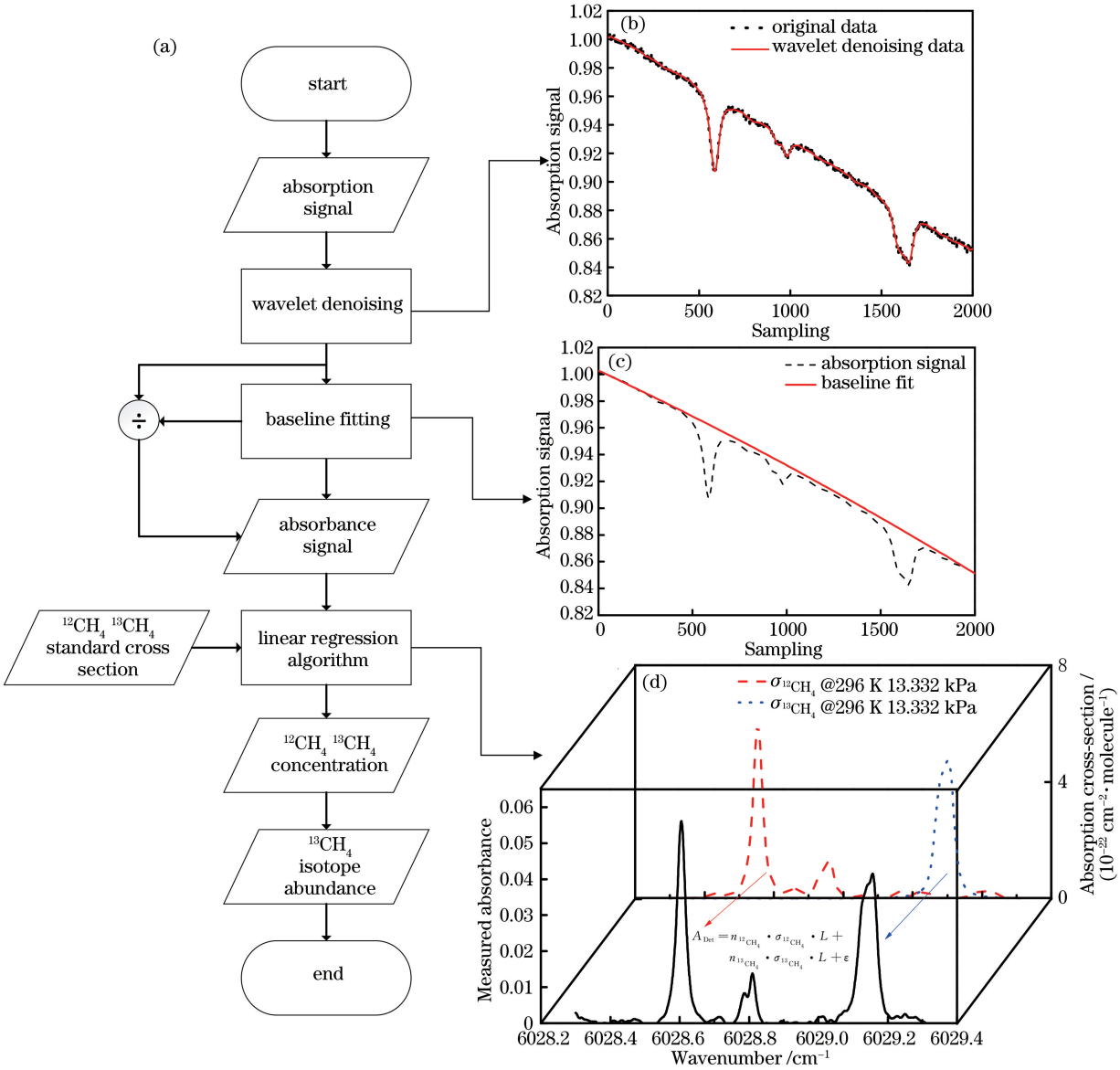

图 6 实验流程及关键节点结果。(a)气体实验流程;(b)小波去噪结果;(c)基线拟合结果;(d)线性回归算法原理

Fig. 6 Experimental process and key node results. (a) Gas experiment flow; (b) result of wavelet denoising; (c) result of baseline fitting; (d) principle of linear regression algorithm

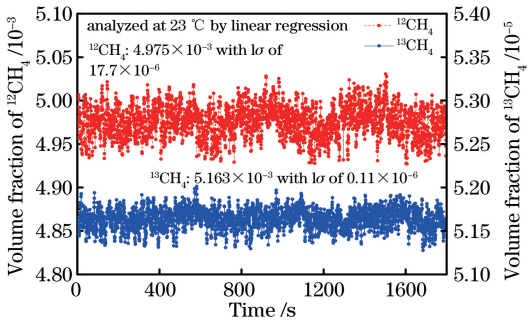

图 7 连续 30 min 测量的 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 浓度结果

Fig. 7 Concentration of $^{12}CH_4$ and $^{13}CH_4$ obtained by continuous measurement for 30 min

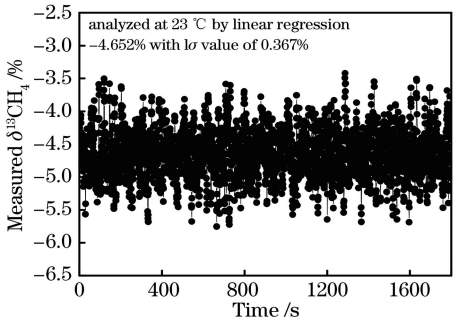

图 8 连续测量 30 min 得到的 $\delta^{13}CH_4$(线性回归算法)

Fig. 8 $\delta^{13}CH_4$ obtained by continuous measurement for 30 min (linear regression algorithm)

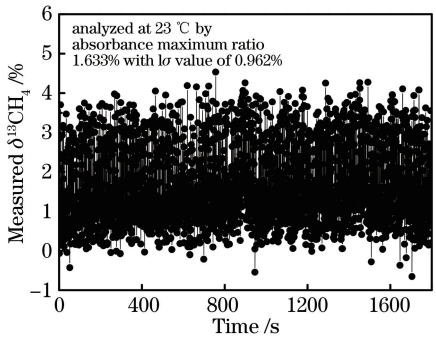

图 9 连续测量 30 min 得到的 $\delta^{13}CH_4$(吸光度峰值比方法)

Fig. 9 $\delta^{13}CH_4$ obtained by continuous measurement for 30 min (absorbance maximum ratio)

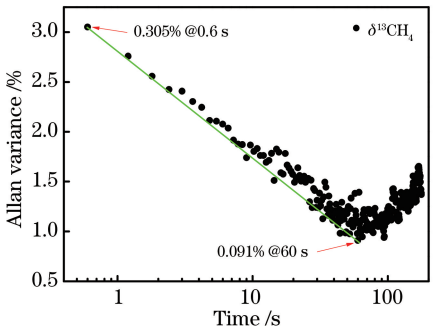

图 10 $\delta^{13}CH_4$ 的 Allan 方差

Fig. 10 Allan variance of $\delta^{13}CH_4$

压强对同位素丰度检测结果的影响,本文对光谱吸光度进行了仿真,并按照(3)式进行了计算,计算结果如表 2 所示。可以看到,压强波动 1σ(25 Pa),相应的同位素丰度波动 0.08449%。

表 2 压强波动对吸光度影响的仿真结果

Table 2 Simulation results of the influence of pressure on spectral absorbance

Molecule	Absorbance	Pressure / kPa	Absorbance ratio of $^{13}CH_4$ to $^{12}CH_4$	$\Delta\delta^{13}CH_4$ / %
$^{12}CH_4$	0.02843	13.30724	0.71298	
$^{13}CH_4$	0.02027			
$^{12}CH_4$	0.02849	13.35724	0.71358	0.08449
$^{13}CH_4$	0.02033			
$^{12}CH_4$	0.02781	13.33224	0.71018(std)	
$^{13}CH_4$	0.01975			

虽然所选的吸收线具有较低的温度依赖性(0.066%/K),并且在实验环境中使用空调进行整体控温,但温度的波动仍是误差来源的一个方面。在下一步的研究中,拟在传感器中加入温度控制模块,以实现对温度更高精度的控制,减小传感器的检测误差。

5 结 论

本文使用中心波长为 1658 nm 的 DFB 激光器,结合双比例阀压力控制模块、线性回归数据处理算法,对位于 6028.5 cm^{-1} 和 6029.1 cm^{-1} 的 $^{12}CH_4$ 和 $^{13}CH_4$ 吸收线,实现了甲烷碳同位素丰度的实时在线测量。通过将本文所提线性回归算法与吸光度峰值比方法的结果进行对比,证明了线性回归算法的高准确性和强稳定性。实验中压强波动的 1σ 标准差为 25 Pa,同位素丰度的波动范围为 −5.75%~−3.42%,均值为 −4.625%,1σ 标准差为 0.367%。当积分时间为 60 s 时,系统最低检测下限可以达到 0.091%。在未来的研究中,可以引入温度控制模块,并将此传感器进行工业化设计,应用于气体泄漏检测、资源勘探、环境保护等领域。

参 考 文 献

[1] Song L, Xu W J, Liu Y Y. Introduction of technologies and application of methane emission monitoring[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2017, 27(3): 1-4,60.
宋磊, 徐文佳, 刘译阳. 甲烷排放检测技术应用现状综述[J]. 油气田环境保护, 2017, 27(3): 1-4,60.

[2] Zhang X, Hu N, Liu S D, et al. Characteristics of methane emission from urban traffic in Nanjing[J]. Environmental Science, 2017, 38(2): 469-475.
张雪, 胡凝, 刘寿东, 等. 南京城市交通甲烷排放特征[J]. 环境科学, 2017, 38(2): 469-475.

[3] 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.

[4] Zhu M. The study of methane isotopes[D]. Beijing: Peking University, 1997: 1-68.
朱玫. 甲烷的同位素研究[D]. 北京: 北京大学, 1997: 1-68.

[5] 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.
琚宜文, 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.

[6] Zhang Z R, Pang T, Sun P S, et al. Measurement of

carbon isotope of methane and analysis of its genesis type using laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1211001.
张志荣, 庞涛, 孙鹏帅, 等. 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[J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1211001.

[7] 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.

[8] Brass M, Röckmann T. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometry method for carbon and hydrogen isotope measurements on atmospheric methane[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(6): 1707-1721.

[9] Zare R N, Kuramoto D S, Haase C, et al. High-precision optical measurements of $^{13}C/^{12}C$ isotope ratios in organic compounds at natural abundance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(27): 10928-10932.

[10] Aebersold R, Mann M. Mass spectrometry-based proteomics[J]. Nature, 2003, 422(6928): 198-207.

[11] Chen K, Mei M F. Detection of gas concentrations based on wireless sensor and laser technology[J]. Laser Journal, 2018, 39(7): 50-54.
陈凯, 梅茂飞. 基于激光传感器的气体浓度检测研究[J]. 激光杂志, 2018, 39(7): 50-54.

[12] 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.

[13] Rothman L S. The evolution and impact of the HITRAN molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2010, 111(11): 1565-1567.

[14] Ma H L, Sun M G, Zha S L, et al. Temperature dependence of line parameters of $^{12}C^{16}O_2$ near 2.004 μm studied by tunable diode laser spectroscopy[J]. Chinese Physics B, 2018, 27(2): 023301.

[15] del Río F J, Riu J, Rius F X. Robust linear regression taking into account errors in the predictor and response variables[J]. The Analyst, 2001, 126(7): 1113-1117.

[16] Desimoni E. A program for the weighted linear least-squares regression of unbalanced response arrays[J]. The Analyst, 1999, 124(8): 1191-1196.

[17] Jiao L Z, Dong D M, Zheng W G, et al. Determination of nitrite using UV absorption spectra based on multiple linear regression[J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(4): 2273-2277.

[18] Vicente de Julián-Ortiz J, Pogliani L, Besalú E. Two-variable linear regression: modeling with orthogonal least-squares analysis[J]. Journal of Chemical Education, 2010, 87(9): 994-995.

[19] McKinney C R, McCrea J M, Epstein S, et al. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios[J]. Review of Scientific Instruments, 1950, 21(8): 724-730.

[20] Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1957, 12(1/2): 133-149.

[21] Platonov I A, Rodinkov O V, Gorbacheva A R, et al. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2018, 73(2): 109-127.

[22] Guillevic M, Vollmer M K, Wyss S A, et al. Dynamic - gravimetric preparation of metrologically traceable primary calibration standards for halogenated greenhouse gases[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2018, 11(6): 3351-3372.

[23] Quay P, Stutsman J, Wilbur D, et al. The isotopic composition of atmospheric methane[J]. Global Biogeochemical Cycles, 1999, 13(2): 445-461.