

一氧化碳气体自动进样装置及其同位素测试方法研究

尹希杰, 杨海丽, 陈培宇

(自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 在测试混合气体中一氧化碳(CO)的碳和氧同位素时, 样品中的 CO_2 和 N_2 会严重影响结果的精密度和准确度。本文研制了 CO 气体自动分离纯化进样装置, 并与气体稳定同位素质谱仪(IRMS)联用, 利用色谱柱分离和阀切换技术将混合样品气体中 N_2 、 CO_2 和水分子等杂质组分排空, 仅纯化后的 CO 在线进入 IRMS 进行测试。采用本方法测试 CO 气体浓度在 300~20 000 $\mu\text{L/L}$ 之间的标准气体, 其浓度值与 m/z 28、29 和 30 离子峰面积之和呈良好的线性关系, 相关系数(R^2)为 0.999。当 CO 浓度高于 1 000 $\mu\text{L/L}$ 时, 其碳氧同位素值的标准偏差均小于 0.4‰。当 CO 的碳和氧同位素差值在 0.5‰以内, 采用移动平均值法计算其浓度检出限分别为 1 500 和 2 000 $\mu\text{L/L}$ 。利用该装置和方法长期(6 个月)测试 CO 标准气体(4 000 $\mu\text{L/L}$), $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 的标准偏差分别为 0.26‰和 0.47‰($n=20$)。使用本方法测试实际样品煤层气 CO 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 标准偏差均小于 0.5‰, 表明该自动进样装置和方法的精密度和稳定性能够满足实验测试要求。

关键词: 一氧化碳; 碳同位素; 氧同位素; 全自动进样装置

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)03-0343-08

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0150

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0150

An Automatic Injection Device and the Method for Carbon and Oxygen Isotopes Analyses of Carbon Monoxide

YIN Xi-jie, YANG Hai-li, CHEN Pei-yu

(Third Institute of Oceanography, MNR, Xiamen 361005, China)

Abstract: Carbon monoxide (CO) is an essential component of air, and it arises from anthropogenic sources and natural sources. These different sources of CO have significant differences in carbon and oxygen isotopic values, therefore the carbon and oxygen isotopic composition of CO is important for the sources and sink of CO in environmental research. In addition, the isotopic composition of CO in coal beds can help to explore the origin and deposit of coal, the self-heating and spontaneous combustion of coal, which benefits for coal mine safety management. At present, CO isotopic compositions are mainly analyzed by optical spectroscopy or gas chromatography-isotope ratio mass spectrometer (GC-IRMS). The optical spectroscopy method is mainly used in the studies on theoretical CO isotope effects, but its analytical precision is low. GC-IRMS for CO isotopic composition analysis usually requires manual injection, resulting in low efficiency, and it is easily influenced by operation. Meanwhile, both N_2 and CO_2 will produce interfering ions and affect the accuracy of CO isotope analysis. In this study, a device of automatic CO gas separation, purification,

and injection was developed and combined with IRMS for determination of isotope composition of CO. The impurities, CO₂ and water molecules in the mixed sample gas were discharged by Nafion tube and a liquid nitrogen cold trap. After nitrogen and CO were separated by Molesive5A chromatographic column, nitrogen was eliminated by valve switching technique, and therefore only the purified CO entered the IRMS for analyzing. By calling the reserved interface of IRMS, the automatic lifting of the cold trap and switching of the 8-pass valve and 4-pass valve was realized. The CO gas concentration and the total peak area of ions at m/z 28, 29 and 30 show a good linear relationship with the correlation coefficient (R^2) of 0.999 when the CO gas concentration ranges from 300 to 20 000 $\mu\text{L/L}$. The standard deviations of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ are within 0.4‰ when the CO concentration is between 1 000 and 20 000 $\mu\text{L/L}$. In the repeating analysis of a long term (about 6 months), the results of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of 4 000 $\mu\text{L/L}$ CO standards are stable and the standard deviations are 0.26‰ and 0.47‰ ($n=20$), respectively. The standard deviations of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of the CO in natural samples from Coal Bed Methane are less than 0.5‰. Based on the above test results, the conclusions can be obtained that the accuracy and stability of the automatic injection equipment coupled to IRMS meet the requirements for the determination of carbon and oxygen isotopes in CO. However, when CO gas concentration is lower than 1 000 $\mu\text{L/L}$, the carbon and oxygen isotope analysis are greatly biased by IRMS. Further protocol is needed to improve the accuracy and precision of isotopic analysis for low-concentration samples.

Key words: carbon monoxide; carbon isotopes; oxygen isotopes; automatic injection device

一氧化碳(CO)是一种无色、无味且高度易燃的有毒污染物,与血红蛋白和肌红蛋白结合后会降低蛋白的氧气运输能力,进而危害人体健康^[1-2]。CO广泛存在于各种环境中,分为人为来源和自然来源。自然来源主要包括如甲烷的光化学氧化^[3-4],植物代谢释放^[5],湖泊、溪流、河流和海洋中有机物的光氧化^[6-12]等;人为来源主要包括木材、煤、丙烷和天然气等碳基燃料的不完全燃烧、汽车尾气的排放等。不同来源CO的碳和氧同位素值存在显著差异^[13]。如在一些煤矿中CO浓度异常,但并没有引起煤自燃现象,有报道认为,CO气体是煤层气的一种,即煤层中含有原生CO气体,而非煤炭发掘后氧化所致^[14-17]。因此,分析CO碳氧同位素可以阐明其成因及赋存规律,探讨煤自燃及机理,并预防煤自燃的发生^[18],对煤矿的安全生产具有重要意义。

目前,主要采用气相色谱-稳定同位素质谱(GC-IRMS)法或光谱法测试CO同位素^[19]。利用光谱技术分析CO离子态同位素效应,主要用于太空星际物质、慧尾和恒星演变过程中发生的物理化学过程,在等离子体放电、半导体刻蚀和工业废气等离子体无害化处理过程中发挥重要作用,但测试精度较低。利用GC-IRMS测试

CO碳氧同位素是通过气相色谱分离各气体组分后分别进入稳定同位素质谱仪,目前需要手动进样,人为因素影响较大,测试效率较低。同时,在测试CO碳氧同位素过程中,N₂和CO₂都会在离子源中产生干扰离子。首先,N₂进入质谱离子源离子化后产生与CO质荷比相同的离子(如¹⁴N¹⁴N⁺、¹⁴N¹⁵N⁺、¹⁵N¹⁵N⁺等);其次,N与O结合产生干扰离子 m/z 30 ¹⁴N¹⁶O⁺,CO₂进入质谱后,部分会被电离形成CO⁺(如¹³C¹⁶O⁺、¹²C¹⁷O⁺、¹²C¹⁸O⁺、¹³C¹⁷O⁺等)碎片。这些由N₂和CO₂在离子源中产生的干扰离子均会影响CO碳氧同位素的测试精度。

本研究研制CO自动进样分离纯化系统,利用气体净化组件去除样品中水和CO₂分子^[20],通过气相色谱柱分离N₂和CO,经过阀切换装置将N₂排空,避免N₂和CO₂进入离子源。将自动进样分离纯化系统与稳定同位素质谱联用,建立测试混合气体样品中CO碳氧同位素的方法,同时验证该系统和方法的精密度、检出限和稳定性等技术指标。最终实现自动在线准确测试环境中CO碳氧同位素组成,为示踪环境中CO来源和形成过程提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Delta V Advantage 气体稳定同位素比值质谱仪、Conflo IV 气体进样接口：美国 Thermo Fisher 公司产品；自制 CO 自动进样分离纯化系统：由 He 供气组件、Nafion 气体干燥管、液氮冷阱、八通阀、四通阀、Molesive5A 分子筛色谱柱 (0.32 mm×0.45 mm, 30 m, 美国 Agilent 公司产品)、柱温箱组成；CTC 自动进样器：瑞士 Combi PAL 公司产品。

1.2 CO 参考气碳氧同位素标定

取适量高纯 CO (>99.999%) 参考气，利用 GC-IRMS 氧化反应生成 CO₂，标定 CO 的碳同位素，重复测试 10 次，标准偏差 (STD) 小于 0.2‰，其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -20.5‰。利用固体氧同位素标样 (苯甲酸 IAEA-601, $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}=23.14\text{‰}$) 高温裂解成 CO，标定 CO 参考气的氧同位素，重复测量 10 次，STD 小于 0.3‰，其 $\delta^{18}\text{O}$ 为 14.7‰^[21-24]。

1.3 配制 CO 标准气体

利用高纯 He 置换 12 mL labco 顶空瓶，并取一定体积的 CO 参考气 (已标定其碳氧同位

素) 加入瓶中，配制体积浓度分别为 100、200、300、400、600、800、1 000、2 000、4 000、8 000、12 000、16 000、20 000 $\mu\text{L/L}$ CO 标准气体。

1.4 CO 气体自动进样分离纯化系统

自主研制的 CO 气体自动进样分离纯化系统示于图 1。

He 供给压力及流速调节装置：由 1 个总压力表、5 个三通阀、1 个限流阀，以及不同规格 peak 管组成。总压力表用于控制 He 供给总的压力，限流阀和 peak 管控制各分路 He 流速，保证气路切换时的压力平衡。He 供给组件示于图 2。

CO₂ 和 H₂O 气体去除装置：样品中的 CO₂ 气体进入 Molesive5A 色谱柱会显著降低柱效能，且进入质谱仪后，部分会被电离成 CO⁺ 碎片，影响 CO 同位素的测试结果，因此，在气路中要预先去除 CO₂ 气体分子。该系统由 Nafion 气体干燥管、液氮冷阱及自动升降控制系统组成。冷阱自动升降控制系统由 1 个五位二通气动阀和 1 个气缸组成，并调用质谱预留接口控制冷阱系统的升降。Nafion 管主要用于去除样品中的水分

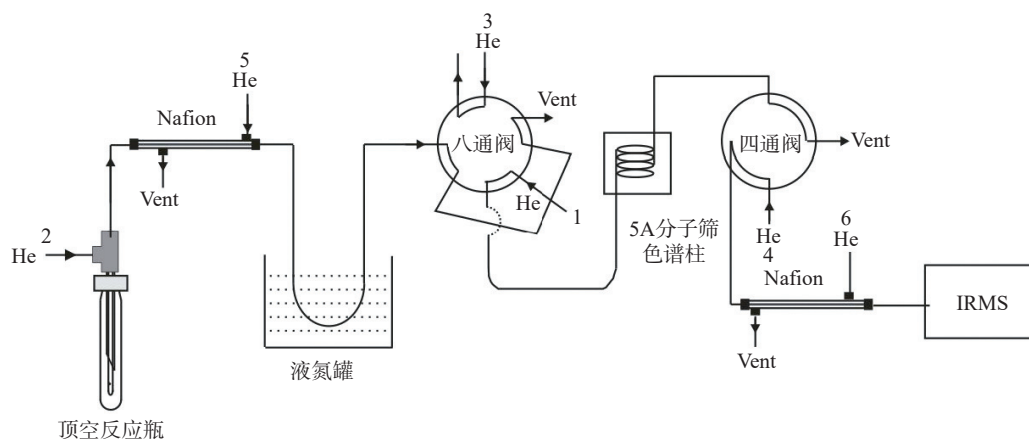


图 1 CO 气体自动进样分离纯化系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CO gas automatic purification and injection device

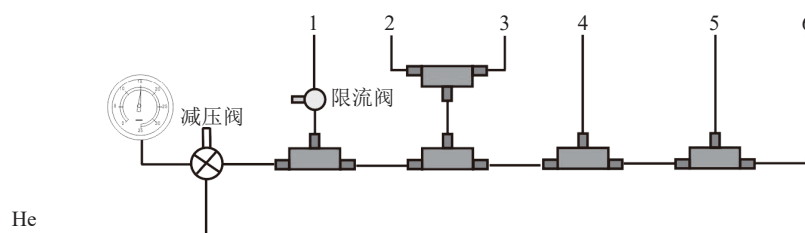


图 2 He 供给气路示意图

Fig. 2 Schematic diagram of He supply

子, Nafion 管出口连接毛细管, 将毛细管嵌入内径 0.75 mm 不锈钢管并浸入液氮中, 进一步去除 CO₂ 和 H₂O。

八通阀: 用于切换装载和进样 2 路气路, 分别连接气体净化组件、100 μ L 定量环、Molesive5A 色谱柱、2 路 He 和 2 路排空, 并调用质谱预留接口控制八通阀切换。

色谱柱及四通阀(N₂ 和 CO 分离及排空装置): 由于 N₂ 对 CO 碳氧同位素测试影响较大, 需要将其分离再排空, 不进入质谱检测系统。利用 Molesive5A 色谱柱将 N₂ 和 CO 分离, 并与四通阀和排空气路连接实现此功能, 调用质谱预留接口控制四通阀的切换。

1.5 CO 浓度及碳氧同位素测试流程及条件

CO 气体由低流速 He(约 0.5 mL/min)吹出, 通过 Nafion 管除水后, 不锈钢管浸入液氮中, 经过的 CO₂ 气体迅速凝结, 不再进入定量环和色谱柱。纯化后的 CO 气体进入定量环中, 填充定量环时间为 120 s。随后, 将八通阀切换至进样模式, 定量环中纯化后的样品气由低流速 He(约 1.2 mL/min)转移至 Molesive5A 色谱柱(柱温 30 $^{\circ}$ C), 四通阀切换至 Molesive5A 色谱柱与排空相连。根据 N₂ 在 Molesive5A 色谱柱中的保留时间, 当 N₂ 完全排空后, 再次切换四通阀(约 300 s), 使 Molesive5A 色谱柱与 Nafion 管相连, 除水后 CO 进入气体稳定同位素质谱, 测试 m/z 28、29 和 30 离子, 并分析其碳氧同位素。以 CO 标准气体浓度值为横坐标, m/z 28、29 和 30 的峰面积之和为纵坐标, 建立 CO 浓度校准曲线, 用于测试样品中 CO 浓度。

1.6 数据处理

$\delta^{13}\text{C}$ 值以 VPDB(Vienna Pee Dee Belemnite)国际标准作为参考标准, 按式(1)计算:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{sample}})}{R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}})} - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

式中, $R(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{VPDB}})$ 为国际标准物 VPDB 的碳同位素丰度比值, $\delta^{13}\text{C}$ 值的分析精度为 $\pm 0.5\%$ 。

$\delta^{18}\text{O}$ 值以 VSMOW 作为参考标准, 按式(2)计算:

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{sample}})}{R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}})} - 1 \right] \times 1000 \quad (2)$$

式中, $R(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{VSMOW}})$ 为样品的氧稳定同位素比

值相对参考物质标准平均海洋水(VSMOW)的氧稳定同位素比值的千分差, $\delta^{18}\text{O}$ 值的分析精度为 $\pm 0.5\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 CO 气体自动进样分离纯化系统流速及压力测试

气体进样系统压力和流速是保证测试顺利进行的关键因素。在测试过程中, 要确保气路压力平衡。首先, 将 He 压力表调至 $1.03 \times 10^5 \text{ Pa}$, 保证整个管路的压强高于 1 个大气压; 再连接多个三通阀, 将 He 分为 6 路, 并通过连接管的内径和长度控制其流速和压力。其中, 1 号管路为内径 0.5 mm、长度 1 m 的 peek 管, 连接八通阀, 用于色谱柱载气进气, 通过调节限流阀控制色谱柱出口流速为 1.2 mL/min; 2 号和 3 号管路均为内径 0.1 mm、长度 2 m 的 peek 管, 分别连接进样针和八通阀, 保证进样流速和八通阀压力补偿气路流速为 0.5 mL/min; 4 号管路为内径 0.12 mm、长度 3 m 的 peek 管, 连接四通阀, 该气路压力和流速与色谱柱出口压力和流速一致, 均为 1.2 mL/min; 5 号和 6 号管路均为内径 0.12 mm、长度 2 m 的 peek 管, 连接 2 个 Nafion 除水阱, 流速为 2.5 mL/min。

2.2 CO 气体测试图谱

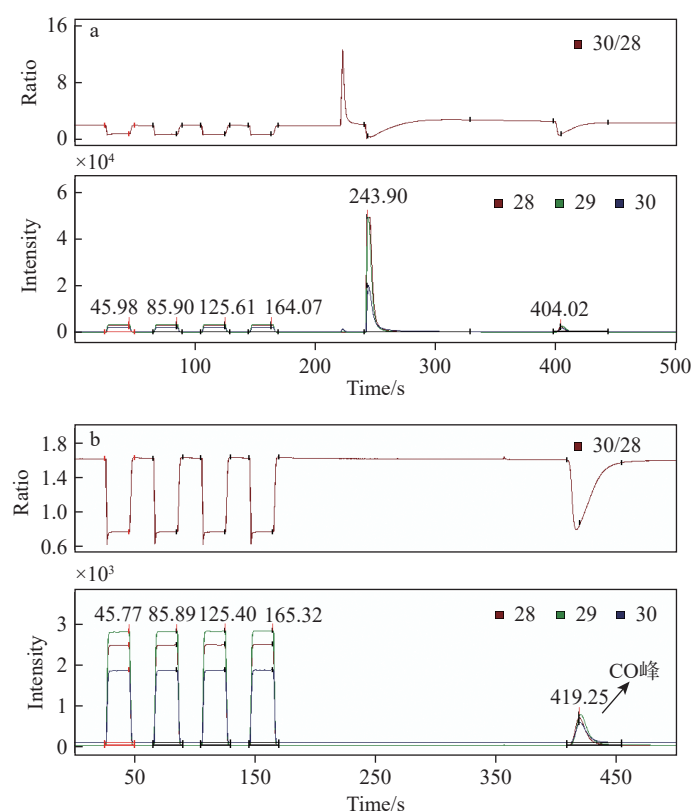
利用 Molesive5A 色谱柱将 N₂ 和 CO 气体分离, 未排空 N₂ 和排空 N₂ 后的图谱分别示于图 3a、3b。

由图 3a 可见, N₂ 峰与 CO 峰间隔约 163 s, 表明 Molesive5A 色谱柱分离 N₂ 和 CO 的效果较好。其中, N₂ 峰信号较高, m/z 28 的信号值超过仪器测试量程, 出现平峰, 并且 N₂ 进入离子源后, N₂ 和 O₂ 在离子源中会产生 m/z 30 ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$) 干扰离子, 对 CO m/z 30 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^+$) 产生影响。由 m/z 30/28 比值图谱可以看出, 出峰后其波动范围明显增加。因此, 在测试实际样品时, 需要将 N₂ 及时排空, 使其不进入质谱离子源。

由图 3b 可以看出, 通过四通阀将样品中 N₂ 排空后, 可以有效去除 N₂ 干扰, 且在进样过程中, 由 Nafion 管和液氮冷阱除去 H₂O 和 CO₂, 基线和 m/z 30/28 比值均稳定, 表明混合样品经过 CO 纯化系统后, 图谱改善明显。

2.3 CO 同位素方法检出限

将 100~20 000 $\mu\text{L/L}$ CO 标准气体按浓度由



注: a. 未去除 N_2 ; b. 去除 N_2

图3 N_2 和 CO 混合气测试图谱

Fig. 3 IRMS chromatograms of N_2 and CO mixture

低至高依次上机测试, 每个浓度平行测定 4 次。结果表明, CO 浓度为 100、200 $\mu\text{L/L}$ 时, 进入质谱后未检测到峰; 浓度高于 300 $\mu\text{L/L}$ 时, 能检测到峰。依据 m/z 28、29 和 30 的峰面积之和与对应的体积浓度绘制曲线, 示于图 4。结果表明, CO 标准气体在 300~20 000 $\mu\text{L/L}$ 浓度范围内的

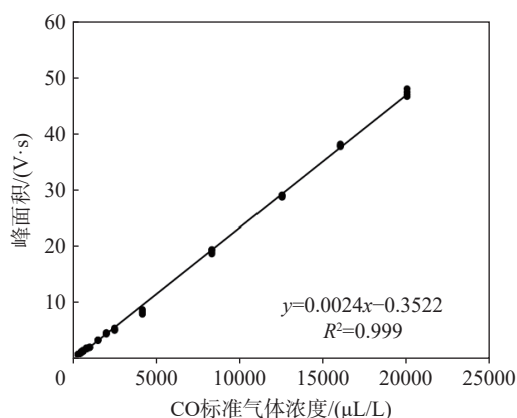


图4 CO 标准气体浓度与峰面积的线性关系

Fig. 4 Linear relationship of CO standard gas concentration and peak area

线性关系良好, 相关系数(R^2)为 0.999 2。

不同浓度 CO 标准气体 (300~20 000 $\mu\text{L/L}$) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 测试结果示于图 5。由此可见, 当 CO 浓度高于 1 000 $\mu\text{L/L}$ 时, 其碳、氧同位素值的标准偏差分别在 0.3‰ 和 0.4‰ 以内。CO 在离子源中的电离效率较低, 在低浓度条件下, 产生的 m/z 28、29、30 离子数量较少, 响应信号较低, 但仪器本底的噪声信号相对固定, 对于低浓度样品, 仪器噪声导致样品的测试精度和准确度较差。

按照同位素移动平均值法计算方法检出限^[24-25]: 先计算 3 个高浓度 (3 次测量的标准偏差小于 0.5‰) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值与平均值的偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围内, 再将下一个较低浓度水平的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 纳入平均值计算, 只要 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值与平均值的偏差不超过 0.5‰, 且 3 次测量的标准偏差小于 0.5‰, 即可重复此过程, 将符合条件的最低浓度确定为方法检出限。结果表明, CO 浓度高于 1 500 $\mu\text{L/L}$ 时, $\delta^{13}\text{C}$ 平均值满足偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围内的要求, 确定

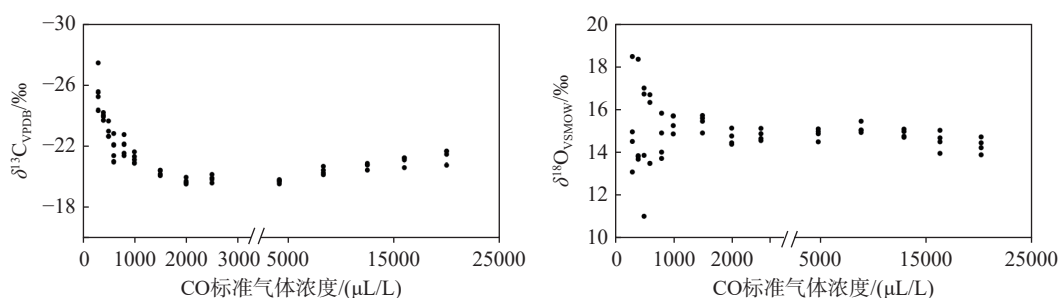


图5 不同浓度CO标准气体碳氧同位素测试结果

Fig. 5 Test results of carbon and oxygen isotopes of CO at different concentrations

其碳同位素的检出限为1500 μL/L; CO浓度高于2000 μL/L时, $\delta^{18}\text{O}$ 平均值满足偏差在 $\pm 0.5\%$ 范围内的要求, 确定其氧同位素的检出限为2000 μL/L。

2.4 方法精密度和稳定性

6个月内随机重复测试4000 μL/L CO标准气体5次, 每次平行测试4次, 结果列于表1。可知, $\delta^{13}\text{C}$ 标准偏差为0.26‰, $\delta^{18}\text{O}$ 标准偏差为0.47‰, 表明在长时间周期(6个月左右)内, 利用该进样装置测试CO标准气体碳氧同位素的精密度高、稳定性好。

2.5 实际样品煤层气CO碳氧同位素测试

不同反应温度下, 煤层气反应产物CO的浓度和碳氧同位素测试结果列于表2。可见, 在60~160℃反应温度下, 煤层气反应产物CO的浓度在1118.46~8311.34 μL/L之间, CO的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分布范围分别为-20.62‰~-26.11‰、21.31‰~30.11‰, 相对标准偏差均小于0.5‰。随着反应温度升高, 反应产物CO浓度逐渐升高, 其碳氧同位素组成均逐渐偏轻, 表明在反应温度上升的过程中, 煤层气参与反应的物质增加, 且优先利用碳氧元素的轻同位素。该结果与文献报道^[18]的关于煤氧化及反应过程中产物CO碳氧同位素变化规律一致。

表1 CO标准气体碳氧同位素测试结果

Table 1 Test results of carbon and oxygen isotopes of CO standard gas

测试日期 Date	$^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	$^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$
20230721	-20.51	14.89
	-20.44	14.46
	-19.91	14.49
	-20.32	14.81
20230809	-20.08	14.85
	-20.18	15.06
	-20.41	14.52
	-20.45	14.30
20231011	-19.91	14.27
	-20.55	14.90
	-19.95	15.26
	-19.97	14.30
20231124	-20.05	14.34
	-20.62	14.03
	-20.20	14.41
	-20.08	14.99
20240118	-20.76	15.70
	-20.38	15.26
	-20.05	15.71
	-20.13	14.87
标准偏差/‰	0.26	0.47

表2 煤层气产物CO的碳氧同位素测试结果

Table 2 Test results of carbon and oxygen isotopes of CO in natural samples from coal bed methane

样品编号 Sample No.	反应温度 Temperature/℃	CO浓度 CO concentration/(μL/L)	碳同位素 Carbon isotope		氧同位素 Oxygen isotope	
			$\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}/\text{‰}$	标准偏差 STD/‰(n=5)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}/\text{‰}$	标准偏差 STD/‰(n=5)
S1	60	1118.46	-20.62	0.27	30.11	0.38
S2	80	2786.53	-21.07	0.33	28.04	0.45
S3	120	5134.80	-22.76	0.25	25.62	0.20
S4	160	8311.34	-26.11	0.22	21.31	0.32

3 结论

本研究通过自主研制全自动 CO 进样分离纯化系统, 并与 IRMS 联用, 建立了测试混合气体样品中 CO 碳氧同位素的方法。通过低温捕集方式去除气体中 H₂O 和 CO₂, 经色谱柱分离和排空装置去除 N₂, 避免其进入离子源, 提高了 CO 碳氧同位素测试的精密度和准确度, 能够满足测试需求。在长时间周期测试中, 碳氧同位素值精密度高, 稳定性好。本装置和方法可用于自然环境样品中 CO 碳氧同位素的检测。

参考文献:

- [1] ZHAO Y, WEXLER A S, HASE F, PAN Y, MITLOEHNER F M. Carbon monoxide emissions from corn silage[J]. *Journal of Environmental Protection*, 2021, 12(7): 438-453.
- [2] UMAHI-OTTAH G, IRENEH R U, ADEJUMO B I G, OYAKHIRE F O, AIYEBUSI O V, DIMKPA U, ABDULRAHMAN O N, AKHAUMERE E O, AIYESORO F O. Effects of carbon monoxide on haematological and haemostatic parameters among the exposed workers at generator servicing centres in Benin City[J]. *Health*, 2022, 14(7): 737-750.
- [3] WEINSTOCK B, NIKI H. Carbon monoxide balance in nature[J]. *Science*, 1972, 176(4 032): 290-292.
- [4] LEVINE J S, RINSLAND C P, TENNILLE G M. The photochemistry of methane and carbon monoxide in the troposphere in 1950 and 1985[J]. *Nature*, 1985, 318(6 043): 254-257.
- [5] MOTTERLINI R, FORESTI R. Biological signaling by carbon monoxide and carbon monoxide-releasing molecules[J]. *American Journal of Physiology Cell Physiology*, 2017, 312(3): C302-C313.
- [6] LOGAN J A, PRATHER M J, WOFSY S C, McELROY M B. Tropospheric chemistry: a global perspective[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1981, 86(C8): 7 210-7 254.
- [7] TAYLOR J A, ZIMMERMAN P R, ERICKSON D J. A 3-D modelling study of the sources and sinks of atmospheric carbon monoxide[J]. *Ecological Modelling*, 1996, 88(1/2/3): 53-71.
- [8] PECHONY O, SHINDELL D T, FALUVEGI G. Direct top-down estimates of biomass burning CO emissions using TES and MOPITT versus bottom-up GFED inventory[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2013, 118(14): 8 054-8 066.
- [9] JONES R D. Carbon monoxide and methane distribution and consumption in the photic zone of the Sargasso Sea[J]. *Deep Sea Research Part A Oceanographic Research Papers*, 1991, 38(6): 625-635.
- [10] ZHANG J, WANG J, ZHUANG G C, YANG G P. Carbon monoxide cycle in the Bohai Sea and the Yellow Sea: spatial variability, sea-air exchange, and biological consumption in autumn[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2019, 124(6): 4 248-4 257.
- [11] 杨晨, 张婧, 杨桂朋. 冬季和夏季长江口及其邻近海域一氧化碳的分布、海-气通量和微生物消耗的研究[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(6): 813-824.
- YANG Chen, ZHANG Jing, YANG Guipeng. Distribution, flux and microbial consumption of carbon monoxide in the Changjiang Estuary in winter and summer[J]. *Marine Environmental Science*, 2023, 42(6): 813-824(in Chinese).
- [12] 孟倪, 关宇飞, 陈思阳, 李爽, 庄光超. 胶州湾沉积物中一氧化碳的微生物产生及消耗研究[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2024, 54(5): 83-90.
- MENG Ni, GUAN Yufei, CHEN Siyang, LI Shuang, ZHUANG Guangchao. Microbial production and consumption of carbon monoxide in sediments of Jiaozhou Bay[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2024, 54(5): 83-90(in Chinese).
- [13] 任春艳. 中国东海和黄海一氧化碳的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.
- [14] 贾海林, 余明高, 徐永亮. 矿井 CO 气体成因类型及机理辨识分析[J]. *煤炭学报*, 2013, 38(10): 1 812-1 818.
- JIA Hailin, YU Minggao, XU Yongliang. Analysis on the genetic type and mechanism identification of carbon monoxide in the coalmine[J]. *Journal of China Coal Society*, 2013, 38(10): 1 812-1 818(in Chinese).
- [15] 魏国栋. 煤层里伴生一氧化碳[J]. *内蒙古煤炭经济*, 2000(4): 75-76.
- WEI Guodong. Associated carbon monoxide in coal seam[J]. *Inner Mongolia Coal Economy*, 2000(4): 75-76 (in Chinese).
- [16] 朱令起, 王月红, 郭立稳. 东欢坨煤矿煤层赋存 CO 影响因素分析[J]. *煤矿安全*, 2005, 36(8): 53-55.
- ZHU Lingqi, WANG Yuehong, GUO Liwen. Analysis on factors affecting carbon monoxide adsorbed in coal seam of Donghuantuo coal mine[J]. *Safety in Coal Mines*, 2005, 36(8): 53-55(in Chinese).
- [17] 迟春城, 李寿君, 井庆贺. 关于个别煤层中天然赋存 CO 气体及其涌出规律的探讨[J]. *煤矿安全*, 2004, 35(1): 16-17.

- CHI Chun Cheng, LI Shou Jun, JING Qing He. Regarding naturally-preserved CO gas in specific coal seam of coal mine and probing into its emission law[J]. *Safety in Coal Mines*, 2004, 35(1): 16-17(in Chinese).
- [18] 张强. 西川矿含原生 CO 煤层自燃预测方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016.
- [19] 刘国跃, 韩彩霞. $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ 基态光谱性质的同位素效应研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2008, 31(3): 337-341.
- LIU Guoyue, HAN Caixia. Study on the isotope effect of spectroscopic properties of $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ in ground state[J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science)*, 2008, 31(3): 337-341(in Chinese).
- [20] McILVIN M R, CASCIOTTI K L. Fully automated system for stable isotopic analyses of dissolved nitrous oxide at natural abundance levels[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2010, 8(2): 54-66.
- [21] KORNEXL B E, GEHRE M, HÖFLING R, WERNER R A. On-line $\delta^{18}\text{O}$ measurement of organic and inorganic substances[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, 13(16): 1 685-1 693.
- [22] 杨华敏, 陶成, 把立强, 李广友, 张美珍. 标定氢同位素工作标准气的一种新方法[J]. *石油实验地质*, 2008, 30(2): 196-199.
- YANG Huamin, TAO Cheng, BA Liqiang, LI Guangyou, ZHANG Meizhen. A new method for calibrating hydrogen isotope of working standard gas[J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2008, 30(2): 196-199 (in Chinese).
- [23] 陈志刚, 黄奕普, 刘广山, 蔡毅华, 卢阳阳, 刘润. 磷酸盐氧同位素组成的测定方法及分馏机理研究进展[J]. 地球科学进展, 2010, 25(10): 1 040-1 050.
- CHEN Zhigang, HUANG Yipu, LIU Guangshan, CAI Yihua, LU Yangyang, LIU Run. Advances in the measurement methods and fractionation mechanism of the oxygen isotope composition of phosphate[J]. *Advances in Earth Science*, 2010, 25(10): 1 040-1 050(in Chinese).
- [24] 苏静, 尹希杰, 丁达, 漆艳. 吹扫捕集/气相色谱-同位素比值质谱联用测定水体中痕量苯系物单体碳同位素[J]. 分析测试学报, 2023, 42(5): 634-640.
- SU Jing, YIN Xijie, DING Da, QI Yan. Determination on compound specific carbon isotopes of trace benzenes in water by purge and trap/gas chromatography combustion-isotope ratio mass spectrometry[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2023, 42(5): 634-640(in Chinese).
- [25] 林光辉. 稳定同位素生态学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2013.
- (收稿日期: 2024-08-28; 修回日期: 2024-12-12)