

文章编号:1001-5078(2023)11-1757-07

· 光学技术 ·

## 基于荧光光谱的 CO 浓度测量原理及实验探究

杨展<sup>1</sup>, 张猛<sup>2</sup>, 项群扬<sup>3</sup>, 刘成柱<sup>1</sup>, 杨康<sup>1</sup>, 杜艳君<sup>2</sup>, 彭志敏<sup>2</sup>

(1. 浙江浙能中煤舟山煤电有限责任公司, 浙江 舟山 316000; 2. 清华大学能源与动力工程系, 北京 100084;

3. 浙江浙能技术研究院有限公司, 杭州 311121)

**摘要:** 基于荧光光谱理论, 结合弱光探测技术及等离子体放电技术, 搭建了一套兼具臭氧制备及标定性能的 CO 物质浓度检测系统, 并借助实验手段对 CO 化学发光规律进行了定量探究, 旨在进一步揭示 CO + O<sub>3</sub> 化学发光反应机理。结果表明, 在常温下, 当 CO 与 1345 ppm 臭氧混合时, CO 主要是与 O 原子而非臭氧分子发生化学激发行为, 生成激发态分子, 由于 O 原子寿命较短, 当 CO 浓度较低时, CO 浓度 - 化学发光光强存在较强的线性关系,  $R^2 > 0.99$ , 当 CO 浓度较高时, 非线性效应变强, 探测光强变化速率随 CO 浓度增加而变大。

**关键词:** 化学发光; 气体检测

中图分类号: X831; TH89 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-5078.2023.11.020

## Principle and experimental investigation of CO concentration measurement based on fluorescence spectroscopy

YANG Zhan<sup>1</sup>, ZHANG Meng<sup>2</sup>, XIANG Qun-yang<sup>3</sup>, LIU Cheng-zhu<sup>1</sup>,

YANG Kang<sup>1</sup>, DU Yan-jun<sup>2</sup>, PENG Zhi-min<sup>2</sup>

(1. Zhejiang Zheneng Zhongmei Zhoushan Coal Power Co., Ltd., Zhoushan 316000, China;

2. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Zhejiang Zheneng Technology Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 311121, China)

**Abstract:** In this paper, a CO concentration detection system with both ozone preparation and calibration performance is built based on the chemiluminescence method, low-light detection technology and plasma discharge technology. The CO chemiluminescence pattern is also quantitatively explored by means of experimental methods, aiming to further reveal the mechanism of CO + O<sub>3</sub> chemiluminescence reaction. The results show that when CO is mixed with 1345 ppm ozone at room temperature, CO mainly undergoes chemical excitation behavior with O atoms rather than ozone molecules to produce excited molecules. Due to the short lifetime of O atoms, there is a strong linear relationship between CO concentration and chemiluminescence intensity with  $R^2 > 0.99$  when CO concentration is low. And the nonlinear effect becomes stronger when the CO concentration is high, and the rate of change of the detected light intensity becomes larger with the increase of CO concentration.

**Keywords:** chemiluminescence method; gas detection

### 1 引言

近几十年来, 温室气体排放不仅对地球生态平

衡造成严重破坏, 而且对人类生存及生命健康造成很大威胁, 诸如, 大气变暖引发的南极冰川溶解, 导

作者简介: 杨展 (1981 -), 男, 本科, 工程师, 从事热工自动化检修工作。E-mail: 12214799@qq.com

通讯作者: 彭志敏 (1981 -), 男, 博士, 副研究员, 主要从事热工过程中光谱测量理论、应用及技术开发研究工作。E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2023-01-04

致海平面上升,沿海地带将面临被吞噬威胁<sup>[1]</sup>。而碳排放是导致气候变暖的主要因素,CO<sub>2</sub> 作为典型的温室气体,其中相当部分源自 CO 气体的氧化行为,由于目前在煤炭燃烧、矿物加工等诸多过程中,存在大量 CO,不仅存在安全隐患,而且会进一步形成温室气体造成环境污染<sup>[2]</sup>,故对 CO 关键气体组分浓度进行及时诊断,建立苛刻环境下的 CO 物质检测技术,对实现“碳中和、碳达峰”等战略目标具有重要意义。

目前,CO 物质检测的主流技术为吸收光谱法<sup>[3]</sup>,诸如,腔衰荡光谱技术(CRDS)<sup>[4]</sup>、腔增强技术(CEAS)<sup>[5]</sup>、光声光谱技术(PAS)<sup>[6]</sup>等,该类方法的测量原理为利用待测物质对激光光源的特异性吸收,以实现 CO 组分的高灵敏度检测,但是激光器本身存在成本高、寿命短、易受外界振动影响等缺点,导致吸收光谱法在苛刻环境中测量面临巨大挑战<sup>[7]</sup>。相比而言,化学发光法是一种稳定性强、灵敏度高的痕量物质检测手段,该方法无需外界光源,其测量原理为基于待测物质的无光源的化学激发行为,通过分析其辐射光强信息,从而实现物质浓度的高精度诊断<sup>[8]</sup>,目前,化学发光法已成为痕量物质浓度检测的重要方法,被广泛应用于大气中主要污染气体组分浓度的实时检测<sup>[7-8]</sup>。Fonitijn 等人基于化学发光法实现了 ppb 量级的 NO 气体检测,并将探测下限提升至 ppt 量级<sup>[9]</sup>。Bollinger 等人借助还原性气体将 NO<sub>2</sub> 及 HNO<sub>3</sub> 催化还原成 NO,并基于 NO 化学发光实现部分氮化物的间接测量<sup>[10]</sup>。Quickert 等人利用乙烯化学发光法,实现了 3 ppb 臭氧的检测下限<sup>[11]</sup>。Niki 等人借助 NO 化学发光法对 ppb 量级臭氧组分浓度进行高灵敏度诊断<sup>[12]</sup>。尽管化学发光法可以实现 NO<sub>x</sub>、O<sub>3</sub> 的高灵敏度检测,但该方法普适性较弱,难以用于多种污染气体检测,适用范围存在一定局限<sup>[13]</sup>,因此,诸多科研人员致力于寻求新的测量对象,Sidney 等人发现,在常温下,CO 与 O<sub>3</sub> 混合反应时存在微弱的化学发光现象,初步为 CO 化学发光法建立理论基础<sup>[14]</sup>。然而,在过去几十年内,国内外关于 CO 化学发光报道较少,相关理论研究欠缺,测量方法及相关技术有待进一步提高。

本文基于化学发光光谱理论,结合光电探测技术,搭建了一套 CO 化学发光探测系统,并借助实验

手段对 CO 化学发光规律进行定量探究,旨在进一步揭示 CO + O<sub>3</sub> 化学发光机理,从而为 CO 物质浓度诊断提供新的实验思路及测量方法。

## 2 测量原理

当反应物分子活化能较高时,CO 与 O 原子发生化学反应,生成激发态的 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>,该激发态分子不稳定,通常以碰撞淬灭或退激发形式跃迁至基态,其中,碰撞淬灭(双点划线)是与第三体气体分子在碰撞时发生能量转移,对外释放热能,而退激发(虚线)是以光子辐射形式跃迁至基态,光子辐射因退激路径不同可分为荧光辐射(10<sup>-9</sup> ~ 10<sup>-7</sup> s)和磷光辐射(10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>2</sup> s),前者是振动激发态分子从单重态直接跃迁至基态,速度较快,后者是先经过系间窜越变成三重态,然后再跃迁至基态,上述两者退激辐射光子波段为 300 ~ 500 nm<sup>[15]</sup>。在压强、流速、温度一定时,辐射光强与 CO 绝对浓度、CO/O 浓度比值相关,因此借助光电倍增管对辐射积分光强进行实时探测,然后将其光电流进行电流-电压转化,从而获得不同 CO 浓度下的辐射光强及其变化规律。

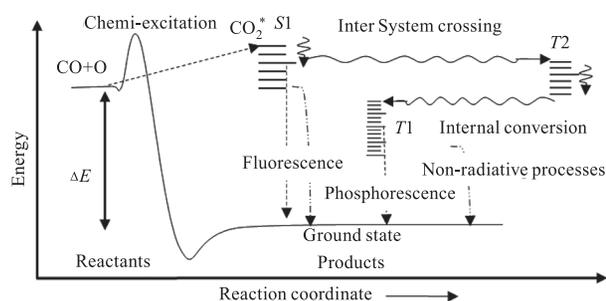


图 1 CO + O 化学发光能级跃迁示意图

Fig. 1 The energy level transition diagram of CO + O chemiluminescence

## 3 实验装置

图 2 为 CO 化学发光测量系统,该系统主要由臭氧制备及标定系统、CO 标气稀释系统、CO 化学发光探测系统三部分组成。其中臭氧制备及标定系统的工作原理为:干燥零气(不含 CO 杂质气体的空气)通过质量流量计控制(七星华创, D07 系列),以 100 mL/min 流速进入玻璃套筒结构放电腔,腔体放电间隙为 3.5 mm,在放电电压 6 kV、放电频率 60 Hz,占空比为 1.7 % 的脉冲型高压作用下,零气中的氧气发生电离,形成氧原子,在与残留氧气碰撞后,生成臭氧。随后,借助紫外吸收光谱测量系统对电离零气中臭氧浓度进行标定,臭氧标定系统主要由紫外光源、吸收气池、光谱仪构成。其测量原理

为:氙灯发射的紫外波段(200 ~ 800 nm)光束,经过镀金反射镜( $f = 25$  cm)汇聚后,进入样气吸收气池( $L = 50$  cm),然后从吸收池另一端出射,再次经过镀金反射镜( $f = 5$  cm)聚焦后,进入光谱仪,结合 Beer-Lambert 定律可推知电离零气中臭氧组分的体积分数。CO 稀释系统主要是基于稀释法,借助零气对高纯 CO 标气(浓度 >99.5%)进行稀释操作,从而获得低浓度的 CO 标气,以探究不同 CO 浓度下的化学发光变化规律。

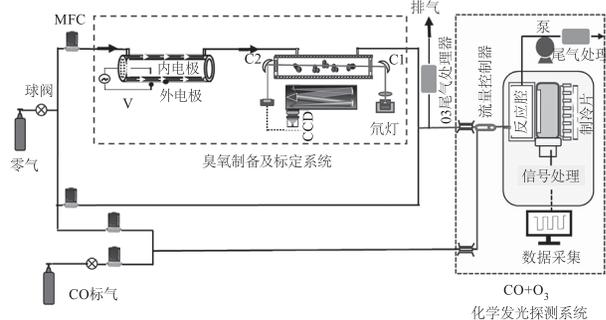


图2 CO 化学发光法测量系统示意图

Fig. 2 Diagram of CO chemiluminescence measurement system

CO 化学发光探测系统是 CO 测量系统的核心部分,主要由流量控制器、微型反应腔、弱光探测器及信号实时采集系统构成。其测量原理为:电离零气及 CO 标气在进入反应腔前,首先借助流量控制器进行限流,将流量分别调至 100 mL/min 和 670 mL/min,然后,利用金属套管实现分流,以避免两路气体提前混合发生反应;当气体流入反应腔后(长方体结构,8 mm × 20 mm × 8 mm),CO 与 O<sub>3</sub> 气体迅速混合并发生反应,生成激发态 CO<sub>2</sub> 分子,该激发态分子不稳定,会迅速发生退激发行为并对外辐射光子,相应辐射积分光强借助光电倍增管(Hamamatsu, R928)进行探测,结合光电转换机理可知,当光子打到光电倍增管探测靶面时,其感光材料会产生光电流,该电流强度较弱,需采用高阻抗电阻来实现电流-电压间的信号转化,相应电压信号通过 Labview 软件进行实时采集及处理,从而探究 CO 浓度与化学发光光强间的变化规律。

## 4 实验结果与分析

### 4.1 常温下的臭氧浓度标定实验

臭氧浓度是影响 CO + O<sub>3</sub> 化学反应的重要因素,因此,本文首先基于第 2 小节所述的臭氧制备及标定系统对放电产物中臭氧浓度进行定量测量。由

文献[16]可知,臭氧在 200 ~ 800 nm 范围内共存在 4 个吸收带:(1) Hartley 吸收带,200 ~ 300 nm;(2) Huggins 吸收带,300 ~ 390 nm;(3) Chappuis 吸收带,440 ~ 650 nm;(4) Wulf 吸收带,650 ~ 1080 nm,其中 Hartley 吸收带的吸收线强最大,相比其他吸收带高三个数量级以上,是臭氧浓度吸收光谱测量的理想波段。

图 3 为等离子体放电产物的吸收光谱测量结果,结果表明,在 200 ~ 340 nm 波段内,仅存在 Hartley 波段的臭氧吸收谱,其峰值位于 254 nm 左右,在  $T = 294$  K,  $P = 18.68$  kPa 时,吸光度约为 3.5,结合 Beer-Lambert 定律及 Hitran 数据库臭氧吸收截面数据可知,100 mL/min 零气在流经放电电压为 6 kV、放电频率为 60 Hz、占空比为 1.7% 脉冲型等离子体后,放电产物中的臭氧气体体积分数约为  $1.345 \times 10^{-3}$ 。结果同时表明,在 330 ~ 340 nm 波段,臭氧吸收光谱较弱,其幅值波动主要由测量系统的光强波动、机械振动等因素导致,通过对该波段的吸光度进行波动性分析可知,当系统信噪比为  $1\sigma$  时,系统测量下限约为 500 ppb 左右,即当臭氧体积分数大于 0.001 时,浓度测量误差小于万分之 5,说明臭氧标定系统的测量精度较高,可以用于 ppm 量级臭氧物质的实时标定。

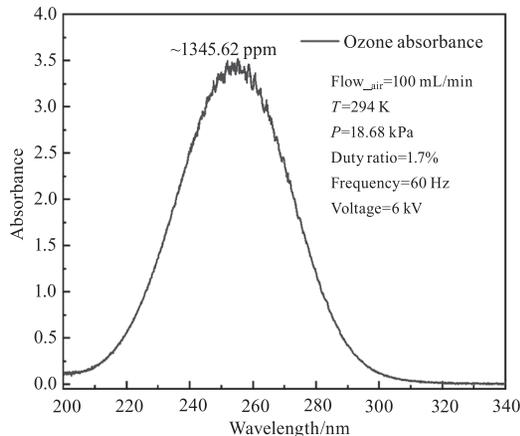


图3 流速为 100 mL/min 零气流经等离子体后的臭氧浓度标定结果

Fig. 3 Calibration results of ozone concentration after zero-flow plasma with flow rate of 100 mL/min

### 4.2 CO 化学发光规律的实验探究

#### 4.2.1 反应温度对 CO 化学发光的影响

反应温度是影响 CO + O<sub>3</sub> 化学发光反应的重要物理参数,由 Arrhenius 公式可知,温度越高,化学反应速率越快<sup>[17]</sup>,然而,伴随反应温度的升高,反应物

中的臭氧组分由于稳定性差,存在热解现象,从而导致臭氧浓度降低,同时,温度升高还会导致光电倍增管的热噪声、光噪声同步变大,进而降低测量系统测量精度,因此,进一步实验探究温度对化学发光影响规律具有重要意义。

本文首先对反应物中的臭氧组分在不同温度下的热解规律进行探究:将等离子体电离产物依次通入管长 50 cm、内壁直径为 2 cm、管壁温度分别为 25 °C、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C 的玻璃气室进行静置,并借助紫外吸收法对不同时刻的臭氧浓度进行实时诊断。

图 4 为不同温度下臭氧分子的对数衰减曲线,在 26 ~ 200 °C 温度范围内,臭氧浓度基本满足对数衰减变化规律,且其热解速率与温度存在正相关关系。当  $T=26$  °C 时,臭氧浓度的对数拟合相关系数为  $R^2=0.997$ ,该温度下的热分解速率相对较低,50 min 内臭氧浓度的衰减比例约为 0.25,这说明臭氧标气在常温下难以实现长期储存,建立实时臭氧制备/标定系统尤为必要。当温度升高时,臭氧稳定性变差,导致分子热解现象加剧,其对数衰减规律保持不变,如,当  $T=100$  °C 时,臭氧浓度热解速度略有增加,50 min 内臭氧的衰减比例变为 0.33,其浓度随时间变化仍满足对数衰减规律,相关系数为  $R^2=0.997$ 。然而,当温度继续增加 50 °C 时,臭氧衰减速率明显增加,20 min 内的臭氧衰减比例高达 0.51,约为 100 °C 时热解速率的 3.9 倍,说明臭氧热解速率及其变化率均随温度增加而变大,因此为避免臭氧分子热解导致反应物浓度过低,CO + O<sub>3</sub> 反应温度不宜过高。

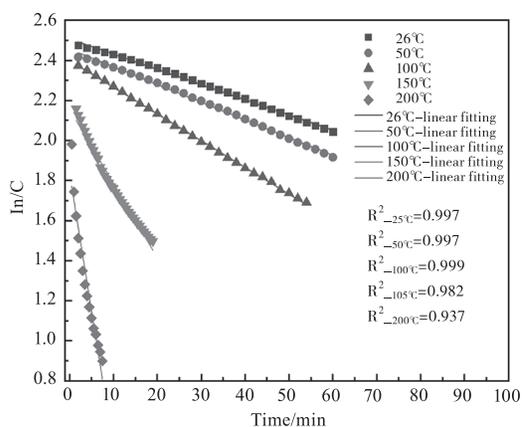


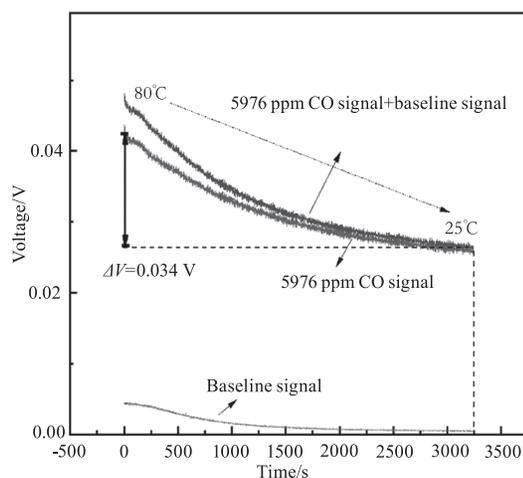
图 4 不同温度下的臭氧热解曲线

Fig. 4 Ozone pyrolysis curves at different temperatures

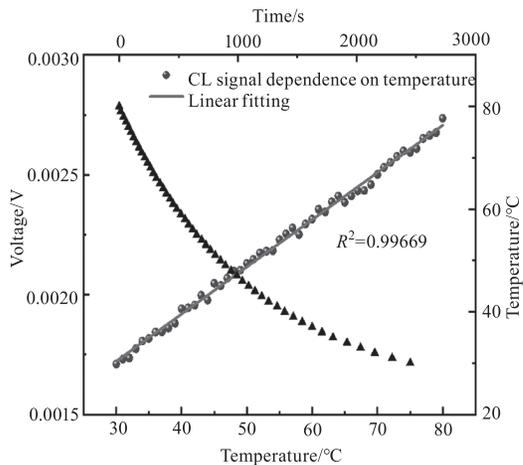
反应腔温度升高虽然导致臭氧组分发生热解,降低反应物浓度,但会显著提高化学反应速率,为衡

量上述两种因素对化学发光过程的影响程度,结合光电探测器工作特性,对 25 ~ 80 °C 温度范围的探测光强变化规律进行实验探究。

不同温度时探测光强如图 5 所示,图 5(a) 为特定工况下,探测光强随温度下降的变化曲线,其中,下方曲线为 1345 ppm 臭氧与零气混合时的探测光强信号,主要由探测系统的杂散光、光电倍增管的暗电流、放大电路的偏置值等因素决定,其幅值记为测量系统的背景信号,由测量结果可知,背景信号幅值随反应腔温度降低而减小,当  $T=80$  °C 时,系统背景噪声幅值约为 0.004 V,当反应腔温度降至 25 °C 时,幅值降至 0.00046 V,其主要原因是:当反应腔的温度降低时,反应腔附近的光电倍增管温度亦随之降低,相应热噪声也会减小。上方曲线为 1345 ppm 臭氧与 5976 ppm CO 混合时的探测光强信号,将其扣除背景信号后即得反应温度 - 化学发光探测光强变化规律,结果如中间曲线所示,CO 化学发光随温度变化规律与背景信号相似,即探测光强随温度降低而减弱,导致该现象的主要原因为温度降低,导致 CO + O<sub>3</sub> 化学反应速率降低,单位时间内的激发态分子的生成量降低,从而导致退激发过程的总光子数降低。图(b) 为反应腔温度 - 探测光强定量变化测量结果,图中三角形点画线曲线为温度下降曲线,结合图 5(a) 中  $V(t)$  变化关系可得  $V(T)$  曲线,如图 5(b) 球状离散点所示,对其进行线性拟合可知,温度 - 探测光强存在强线性相关关系,两者线性相关系数为  $R^2=0.9969$ ,因此,考虑到光电探测器使用寿命、实验人员安全、臭氧高温热解规律、探测灵敏度等多方面因素影响,本文反应腔温度最终确定为 100 °C。



(a) 温度从 80°C 降至 25°C 过程的探测光强信号变化



(b) 温度下降曲线及不同温度时的探测光强信号

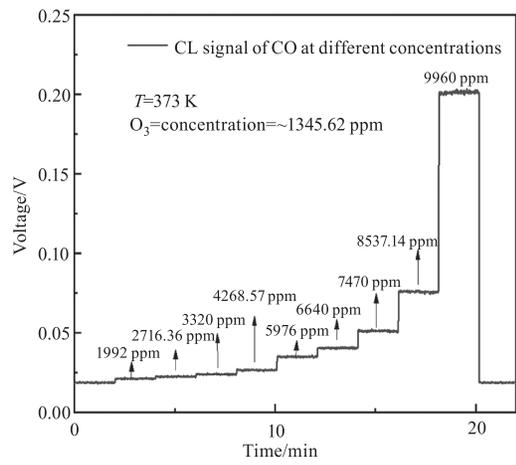
图5 探测光强随温度(25~80℃)变化规律

Fig.5 Detected light intensity variation with temperature(25~80℃)

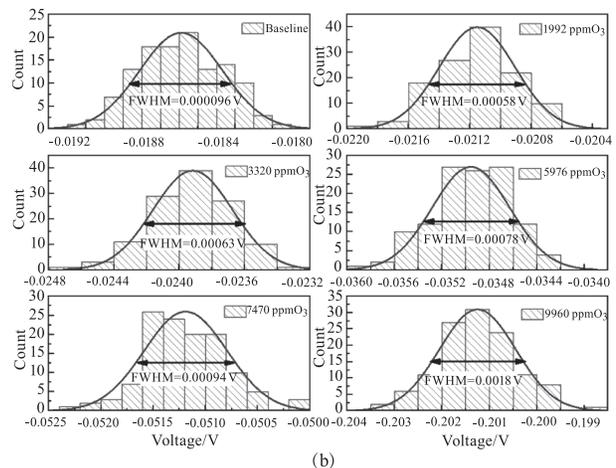
#### 4.2.2 100℃时,CO浓度对CO化学发光的影响

图6为 $T = 373\text{ K}$ 时,不同浓度CO标气与1345.6 ppm臭氧混合反应时的探测光强,图6(a)是对10种CO标气依次持续测量2 min的探测光强信号,其中标气基于稀释法获得,浓度范围为1.992~99.6%。实验结果表明,对于ppm量级以上浓度的CO标气,当其浓度增加时,探测光强的平均值增大,这是因为当反应腔内的CO分子数(浓度 $\times$ 流速)大于臭氧分子数时,两种气体由于混合时间短( $< 0.2\text{ s}$ ),并未发生充分反应,当CO分子数增加时,残留臭氧分子(氧原子)会进一步被消耗,导致化学发光辐射光强增加。结果同时表明,对于特定CO浓度的探测光强信号稳定,说明探测系统具有良好的稳定性,为定量测量系统的稳定性,选取其中6种工况的探测信号进行波动性分析,结果如图6(b)所示,信号噪声均满足高斯分布,高斯拟合曲线的半高全宽(FWHM)随着CO浓度增加而变大,如,背景信号的随机波动值为0.000096 V,1992 ppm CO时的FWHM变为0.00058 V,增加近6倍,当CO浓度再增加一倍至9960 ppm时,FWHM随之增加一倍,这是因为在所有满足高斯分布的随机噪声中,光电流噪声与光电探测器靶面形成的光电流存在近似线性关系,即,当光强增加时,其光电流噪声也会增加,导致直流电压的幅值波动性增加。

图7为CO浓度-探测光强的关系曲线,由图可知,CO分子量是决定化学发光过程的关键参数,两者之间存在明显的正相关变化规律,当待测样气



(a)



(b)

图6 100℃时,不同CO浓度下的探测光强

Fig.6 Detection light intensity at different CO concentrations at 100℃

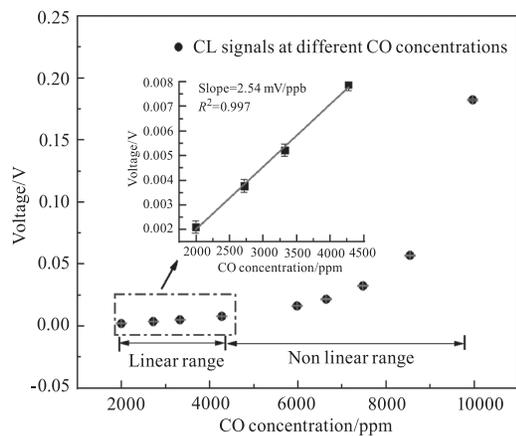


图7 CO浓度-探测光强变化关系

Fig.7 Relationship between CO concentration and detection light intensity

中CO体积分数比例小于4.23%时,近似满足线性变化,其线性拟合结果如图中虚线框放大部分所示,线性相关系数 $R^2 > 0.99$ ,浓度-电压变化率约为2.54 mV/ppb,因此,基于上述线性关系可以实现特

定 CO 浓度区间的定量诊断。然而,当 CO 体积分数高于 6 % 时,两者线性度会显著降低,探测光强对 CO 浓度变化的敏感性增加,这现象与目前被广泛关注的 NO + O<sub>3</sub> 化学发光变化规律并不相同,其原因可能为:对于 NO + O<sub>3</sub> 化学发光反应,NO 分子与 O<sub>3</sub> 分子和 O 原子都会发生反应,会生成激发态 NO<sub>2</sub>,电离空气中的 O 原子含量相对很低,化学发光的主导反应为 NO + O<sub>3</sub>,由第一小节臭氧热解稳定性分析可知,在常温下,1s 以内的臭氧热解损耗很低,可以忽略不计,故当 NO 分子量高于 O<sub>3</sub> 时,对应化学发光光强增速降低,直至衰减为 0;然而对 CO + O 化学发光反应,CO 可能只与 O 原子通过化学激发方式生成激发态 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 分子,在臭氧进入反应腔前,通过加热方式可获取少量游离态的 O,其进入反应腔后,可能存在以下三种情况:(1)与 CO 发生反应生成 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup>、(2)与其他原子反应、(3)流出气室并未参与反应,其中(2)是影响 O 原子寿命的主要行为,当 CO 分子数量较低时或其他游离态粒子含量较高时,需要着重考虑,当 CO 粒子数较高且持续增加时,与 O 原子的碰撞概率增加,不仅可以提高 O 原子的捕获效率,有效避免情形(2)发生,导致 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 粒子总数的非线性变化,而且可以避免情形(3)发生,导致 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 粒子数的线性增加,综上所述,CO 浓度增加会引起 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 粒子数的增速增加,而产生 CO<sub>2</sub><sup>\*</sup> 的主要源于氧原子和 CO 直接的化学发光,并非由 CO 与 O<sub>3</sub> 反应所致。

## 5 结 论

本文基于化学发光光谱理论,结合弱光探测技术及等离子体放电技术,搭建了一套兼具臭氧制备及标定功能的 CO 化学发光探测系统,并借助实验手段进一步探究了 CO 化学发光规律,从而为 CO 物质检测提供新思路。首先,借助紫外吸收光谱技术对测量系统中的臭氧制备模块性能进行标定,结果表明,100 mL/min 空气经过高压放电后,产物中臭氧组分浓度约为 1345 ppm,同时,结合其热解规律结果可知,在 25 °C、50 °C、100 °C、150 °C、200 °C 温度下,臭氧均存在热解现象,且满足指数衰减规律,综合考虑臭氧损耗、系统寿命、人员安全等因素,最终将反应腔温度选定为 100 °C;随后,基于气体稀释法,进而对 CO 浓度 - 化学发光光强变化规律进行探究,结果表明,随着 CO 浓度升高,化学发光光强

增速变大,当 CO 浓度小于 4.23 % 时,CO 浓度 - 探测光强线性相关性较强, $R^2 > 0.99$ ,当 CO 浓度大于 6 % 时,非线性效应增加,这可能是因为,CO<sub>2</sub> 主要源于 CO + O 之间的化学激发行为,而 CO + O<sub>3</sub> 间的化学反应并未产生类似激发态产物,CO 化学反应机理与 NO 化学发光反应机理有所不同。

## 参考文献:

- [1] Li Tiefeng. Harm of carbon dioxide (Greenhouse) gases and reduction measures [J]. Shihezi Technology, 2010, 190(2):13 - 14. (in Chinese)  
李铁锋. 二氧化碳(温室)气体的危害与减排措施[J]. 石河子科技, 2010, 190(2):13 - 14.
- [2] Han Jian, Liu Xinhua, He Jingdong, et al. Simultaneous emission reduction of NO<sub>x</sub> and CO in civil decoupled coal-fired furnaces [J]. Ciesc Journal, 2019, 70(5):1991 - 1998. (in Chinese)  
韩健, 刘新华, 何京东, 等. 民用解耦燃煤炉中的 NO<sub>x</sub> 和 CO 同时减排 [J]. 化工学报, 2019, 70(5):1991 - 1998.
- [3] Tu Xinghua, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al. Second-harmonic detection with tunable diode laser absorption spectroscopy of CO and CO<sub>2</sub> at 1.58 μm [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, (7):1190 - 1194. (in Chinese)  
涂兴华, 刘文清, 张玉钧, 等. CO 和 CO<sub>2</sub> 的 1.58 μm 波段可调谐二极管激光吸收光谱的二次谐波检测研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, (7):1190 - 1194.
- [4] Chen H, Karion A, Rella C W, et al. Accurate measurements of carbon monoxide in humid air using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique [J]. Atmos. Meas. Tech., 2013, 6:1031 - 1040.
- [5] Shengkai Wang, Kai Sun, David F. Davidson, et al. High-sensitivity interference-free diagnostic for measurement of methane in shock tubes [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119(28):7257 - 7262.
- [6] Liu Xin, Zhang Ting, Zhang Gang, et al. Carbon monoxide detection based on photoacoustic spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1):0111002. (in Chinese)  
刘新, 张婷, 张刚, 等. 基于光声光谱技术的 CO 气体探测 [J]. 中国激光, 2020, 47(1):0111002.
- [7] Li H, Liu W, Kan R F. A compact low-noise photodiode detection system for chemiluminescence nitric oxide ana-

- lyzer[J]. Rev Sci Instrum. ,2019,90:046103.
- [8] Wang J,Zhang W,Cao R,et al. Analysis of nitrogen dioxide in environment[J]. Advances in Bioscience and Biotechnology,2016,7(6):278-288.
- [9] A Fontijn,C B Meyer,H I Schiff. Absolute quantum yield measurements of the NO-O reaction and its use as a standard for chemiluminescent reactions[J]. The Journal of Chemical Physics,1964,40(1):64-70.
- [10] M JBollinger,R E Sievers,D W Fahey, et al. Conversion of nitrogen dioxide,nitric acid, and n-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide[J]. Anal. Chem. (United States),1983,12:55:12.
- [11] NQuickert,W J Findlay,J L Monkman. Modification of a chemiluminescent ozone monitor for the measurement of gaseous unsaturated hydrocarbons[J]. Science of The Total Environment,1975,3(4):323-328.
- [12] D H Stedman, H Niki. Kinetics and mechanism for the photolysis of nitrogen dioxide in air[J]. The Journal of Physical Chemistry,1973,77(22):2604-2609.
- [13] T HFereja,A Hymete,T Gunasekaran. A recent review on chemiluminescence reaction principle and application on pharmaceutical analysis [J]. Isrn Spectroscopy, 2013, 2013:1-12.
- [14] S Toby,S Sheth,F S Toby. Reaction of carbon monoxide with ozone and oxygen atoms[J]. International Journal of Chemical Kinetics,1984,16(2):149-157.
- [15] A Fontijn,A Fernandez,A Ristanovic, et al. CO chemiluminescence and kinetics of the  $C_2 + O_2$  reaction[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105 ( 13 ): 3182-3189.
- [16] J Orphal,J Staehelin,J Tamminen,et al. Absorption cross-sections of ozone in the ultraviolet and visible spectral regions;status report 2015 [J]. Journal of Molecular Spectroscopy,2016,327:105-121.