

文章编号:1001-5078(2024)06-0908-07

· 激光应用技术 ·

基于 TDLAS 测量的痕量 CO 常温催化转化研究

樊景星¹, 贺拴玲², 卢建彬¹, 李天旺¹, 韩世亮¹, 李健韬¹, 刘晓英¹, 刘冠男¹, 彭志敏²

(1. 内蒙古京能盛乐热电有限公司, 内蒙古 呼和浩特 011518;

2. 清华大学能源与动力工程系 电力系统及发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: CO 作为火电、冶金、化工等行业产生的重要中间产物或排放物质, 具有易燃、剧毒等特性, 对其进行高精度在线检测对提高锅炉燃烧安全及实现碳减排具有重要意义。因此, 本文采用可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 和赫里奥特 (Herriott) 多次反射池实现了浓度为 10^{-6} ($\mu\text{L/L}$) 量级的 CO 高精度在线测量, 其检测限可达到 $0.35 \mu\text{L/L}$ 。在此基础上, 利用该测量系统开展了 CO 催化转化性能研究实验, 探究催化剂含量及 CO 浓度对催化反应的影响。实验结果揭示了在常温常压、CO 浓度为 $10 \sim 80 \mu\text{L/L}$ 下, CO 催化转化效率随催化剂含量的变化规律, 即催化剂含量越高, CO 转化效率越高。实验结果可为采用稀释取样法测量 CO 浓度时提供去除稀释气中 CO 的方法, 保证痕量 CO 浓度的准确测量。

关键词: 波长调制 - 直接吸收光谱 (WM-DAS); 一氧化碳 (CO); 在线测量; 催化反应

中图分类号: TH74; TN249 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1001-5078.2024.06.010

Research on catalytic conversion of trace CO at room temperature based on TDLAS measurement

FAN Jing-xing¹, HE Shuan-ling², LU Jian-bin¹, LI Tian-wang¹, HAN Shi-liang¹, LI Jian-tao¹,
LIU Xiao-ying¹, LIU Guan-nan¹, PENG Zhi-min²

(1. Inner Mongolia Jingneng Shengle Thermal Power Co., Ltd., Hohhot 011518, China;

2. State Key Laboratory of Power System and Power Generation Equipment Control and Simulation,
Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: CO as an important intermediate or emission substance generated in industries such as thermal power, metallurgy, and chemical engineering, has the characteristics of flammability and high toxicity. High-precision online detection of CO is of great significance for improving boiler combustion safety and achieving carbon reduction. In this paper, tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) and Herriott multiple reflection cell are used to achieve high-precision online measurement of CO concentration in the order of 10^{-6} ($\mu\text{L/L}$), with a detection limit of $0.35 \mu\text{L/L}$. In this basis, the measurement system is used to conduct experiments on the catalytic conversion performance of CO. And the effects of catalyst content and CO concentration on catalytic reactions are explored. The experimental results reveal the variation of CO catalytic conversion efficiency with catalyst content at room temperature and pressure, with a CO concen-

基金项目: 清华大学山西研究院种子基金项目 (No. 041509005); 华能集团总部科技项目“基础能源科技研究专项(三)”项目 (No. HNKJ22-H105) 资助。

作者简介: 樊景星 (1981 -), 男, 本科, 工程师, 从事电厂热控检修维护及自动化控制研究。E-mail: slrdjx@163.com

通讯作者: 彭志敏 (1981 -), 男, 博士, 副研究员, 主要研究方向为火电机组超低排放污染物监测与燃烧优化控制技术研究。E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2023-09-24

tration of 10 ~ 80 $\mu\text{L/L}$, the higher the catalyst content, the higher the CO conversion efficiency. The experimental results can provide a method for removing CO from the dilution gas when measuring CO concentration using dilution sampling method, which ensures the accurate measurement of trace CO concentration.

Keywords: wavelength modulation-direct absorption spectroscopy (WM-DAS); carbon monoxide (CO); on-line measurement; catalytic reaction

1 引言

一氧化碳(CO)作为一种无色、无味的可燃性有毒气体,在空气中不易发生化学反应,性质稳定,可在大气中停留较长时间^[1-2]。此外,作为一种常见的气态污染物,CO也是火电行业锅炉不完全燃烧产生的重要产物,在冶金、化工生产等多个领域中都是重要的中间产物或排放物质^[3-4]。因此,精确测量CO浓度对燃烧效率优化、工业安全生产、生态环境保护等具有重要意义。

目前常用的CO在线监测技术包括非分散红外吸收光谱(Non Dispersive Infrared Absorption Spectroscopy, NDIR)^[5-6]和可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)^[7-8]等技术,其中,TDLAS由于具备测量精度高、波长分辨率高、可消除其他气体组分干扰等优势,在火电、冶金、化工等行业气体浓度在线监测技术中取得了广泛关注^[9-10]。此外,为了进一步提高TDLAS的测量精度,近年来杜^[11-13]等提出了一种基于正弦调制和频谱分析的波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)方法,可直接通过傅里叶变换(FFT)频谱复原吸收率函数,同时具有直接吸收法(DAS)免标定、可测量吸收率函数的优点和波长调制法(WMS)高信噪比的优点,最终吸收率拟合的残差标准差可达到 1×10^{-5} ^[13]。

虽然采用TDLAS测量技术可实现CO浓度的精确测量,但在一些实际应用场景中,去除空气或杂质中的CO是保证气体准确测量的重要手段^[14-16]。如磨煤机出口痕量CO在线监测,常采用恒流稀释预处理技术以减小烟气取样量,缓解取样探头堵塞问题^[17],此时稀释后CO浓度极低(约为 $0 \sim 5 \mu\text{L/L}$),而稀释法采用的稀释气为仪用压缩空气,其气体组分中包含的微量CO气体(约 $0.5 \mu\text{L/L}$),很可能会影响磨煤机出口痕量CO浓度的精确测量。因此,需将稀释气中的CO气体去除。除此之外,在氢燃料电池应用中,CO作为氢燃料中的重要杂质组分,会造成燃料电池性能衰退,严重时会导致催化剂完

全失活(约 $0.2 \mu\text{L/L}$ 的CO)^[18-20]。因此,氢燃料中的CO需要被准确测量甚至去除。

对此,本文将采用WM-DAS方法结合赫里奥特(Herriott)型长光程吸收池实现对多组分中CO气体的高精度测量,并在此基础上开展了商用催化剂对CO催化转化性能的研究,实验结果或将有助于完善CO准确测量体系,为稀释取样方法提供无CO的空气源,同时还可为受CO影响的其他气体(如 O_2 、 NO_x)分析仪的准确测量提供避免CO影响的解决思路。

2 实验系统

图1为基于WM-DAS和Herriott池(光程43.2 m)的CO在线测量及催化转化实验系统,包括配气和光学测量两部分。其中,配气系统利用质量流量计控制CO标准气体($97 \mu\text{L/L}$)、 N_2 标准气体(99.9999%)和 O_2 标准气体(99%)进行流动配气,气体经过气体混合室混合均匀后分为两路,1号气路为无催化剂通路,2号气路为催化剂通路,两路气路通过两位三通阀进行切换。经1号或2号气路流出的气体进入Herriott池进行CO浓度测量后排出。光学测量部分采用直接吸收-波长调制法(WM-DAS)对待测气体浓度进行测量,首先由信号发生器和激光控制器驱动激光波长在待测吸收谱线($4297.7046 \text{ cm}^{-1}$)附近发生扫描,输出的激光进入Herriott池经待测气体吸收后,透射光强被探测器接收并转化为电信号后传输到采集卡,由采集卡转化为数字信号后输入工控机,最后采用Labview程序(WM-DAS方法)对采集信号进行处理并转化为浓度信号输出。

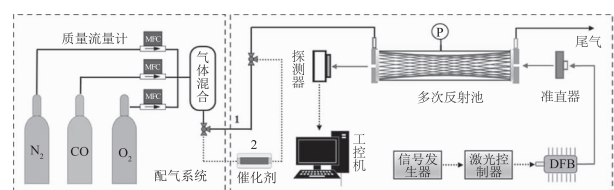


图1 CO在线测量及催化剂性能测试实验系统
Fig. 1 CO online measurement and catalyst performance testing experimental system

3 CO 浓度测量技术

3.1 波长调制 - 直接吸收光谱原理

波长调制 - 直接吸收光谱(WM-DAS)方法遵循 Beer-Lambert 定律,即当一束频率为 ν 的激光穿过待测气体时被分子特征谱线吸收,透射光强和入射光强的关系可用下式描述:

$$\alpha(\nu) = -\ln\left(\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)}\right) = PXLS(T)\phi(\nu) \quad (1)$$

式中, $\alpha(\nu)$ 为气体吸收率; $I_0(\nu)$ 和 $I_t(\nu)$ 分别为入射光强和透射光强; P (atm) 为气体总压; T (K) 为气体温度; $S(T)$ ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$) 为谱线强度; L (m) 为有效吸收光程; X 为待测气体体积浓度; $\phi(\nu)$ 为吸收线型函数。

WM-DAS 方法采用频率为 ω 的高频正弦信号扫描气体分子吸收谱线,激光瞬时频率和瞬时光强分别为:

$$\nu(t) = \nu_0 + a_1 \cos(\omega t + \eta) + a_2 \cos[2(\omega t + \eta) + \phi_2] \quad (2)$$

$$I(t) = \sum_{k=0}^{\infty} [X_k \cos(k\omega t) - Y_k \sin(k\omega t)] \quad (3)$$

式中, ν_0 为激光中心频率; a_1 和 a_2 为调制深度; t 为扫描时间; ω 为扫描频率; η 为基倍频初始相位; ϕ_2 为 2 倍频初始相位角; X_k 和 Y_k 为透射光强 $I(t)$ 的傅里叶系数实部和虚部。

令:

$$x = \cos(\omega t + \eta), x \in [-1, 1] \quad (4)$$

将公式(4)代入到公式(2)和(3)中,可得到激光频率 $\nu(t)$ 和激光光强 $I(t)$ 与系数 x 之间的关系:

$$\nu(x) = \nu_0 + a_1 x + a_2 [(2x^2 - 1) \cos \phi_2 \pm 2x \sin \phi_2 \sqrt{1 - x^2}] \quad (5)$$

$$I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} X_k \cdot \cos[k(\arccos x \pm \eta)] \pm \sum_{k=0}^{\infty} Y_k \cdot \sin[k(\arccos x \pm \eta)] \quad (6)$$

根据公式(5)和公式(6)便可建立激光透射光强信号与激光瞬时频率之间的关系,首先通过波长标定得到参数 a_1 、 a_2 、 η 和 ϕ_2 ,代入公式(5)得到 $\nu(x)$;然后对激光光强进行傅里叶变换得到 X_k 和 Y_k ,代入公式(6)得到 $I(x)$;最后基于公式(1)和(3)对 $\nu(x)$ 和 $I(x)$ 进行同步拟合,复现气体吸收率函数,在已知温度 T 、气体压力 P 和有效吸收光程 L 的条件下便可得到气体浓度 X 。

在 CO 催化转化性能测试实验前,先对实验系统的测量准确度进行验证,即在常温(298 K)、常压(100 kPa)条件下开展 CO 浓度动态测量实验。首先通过配气系统控制 CO 配比浓度值在 0 ~ 80 $\mu\text{L}/\text{L}$ 范围内动态变化,气体流量为 1 L/min,采用 1 号气路,在每个浓度下稳定时间约为 5 min,设定 CO 浓度从低到高再到低变化,便于考察实验系统对 CO 浓度测量的复现性。然后利用采集卡结合 Labview 程序实现透射光强采集和数据处理,最终 CO 浓度测量结果如图 3 所示。

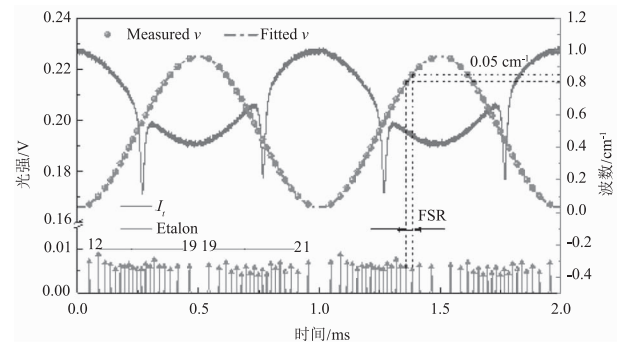


图2 WM-DAS 波长标定结果

Fig. 2 Results of WM-DAS wavelength calibration

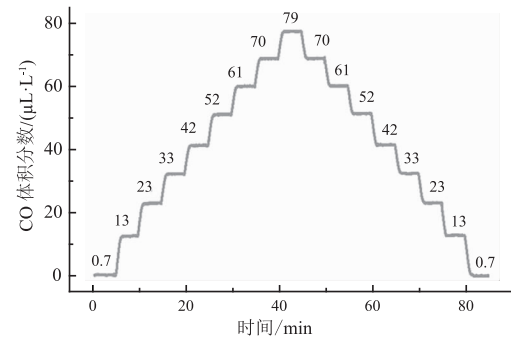


图3 CO 浓度动态测量结果

Fig. 3 Dynamic measurement results of CO concentration

3.2 CO 浓度在线测量实验验证

由图 3 可知,在流动配气范围内,CO 浓度测量值与理论配气值存在一定偏差,其中,在 10 ~ 80 $\mu\text{L}/\text{L}$ 范围内,测量值的偏差随着 CO 浓度的升高逐渐减小;当通入纯氮气(CO 浓度为 0)时,测量平均值为 0.7 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。推测产生测量偏差的原因可能有:①配气系统采用质量流量计控制标准气体流量,存在 1% 满量程的流量误差,上述测量结果在合理范围内;②所用标气的不确定度与配气过程的操作误差可能会造成待测气体的实际浓度值与理论配气值不完全相等;③实验系统的气路是将 CO 和 N_2 两路转接为一路,由于质量流量计入口处持续处于正压状态,其

中阀门可能存在无法完全闭合的情况,因此就会导致混合气体中存在少量的 CO。为此,进一步只采用单气路输送 N_2 时,CO 浓度测量值在 $1 \times 10^{-5} \mu\text{L/L}$ 波动,可近似看做是 0,说明实验系统对空白值的测量是准确的。

对图 3 中所示的测量结果与理论值之间的线性度进行分析,结果如图 4 所示。通过线性拟合得到 CO 浓度关系的线性回归系数 R^2 可达到 0.999 以上,说明在 $0 \sim 80 \mu\text{L/L}$ 配气范围内,测量系统对 CO 浓度变化的响应具有较好的线性度,证明实验误差不包含较大的随机误差,测量系统对 CO 测量效果相对较好。

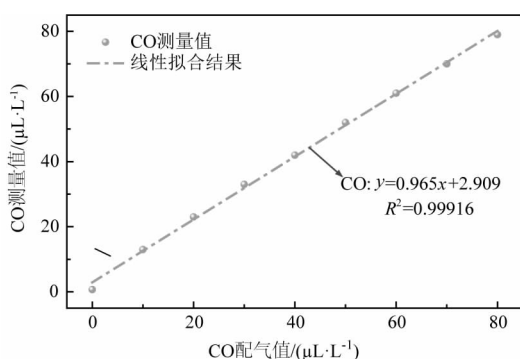


图 4 CO 动态配比测量值线性度分析

Fig. 4 Linearity analysis of CO dynamic proportioning measurement values

为进一步分析实验系统的检测限,针对图 3 中 $10 \mu\text{L/L}$ 工况进行长时间测量,并对其 Allan 标准差进行分析,其结果如图 5 所示。

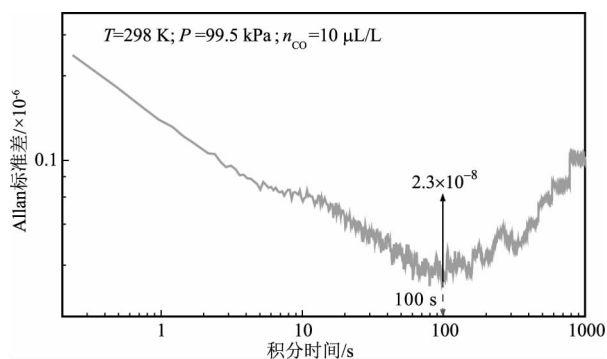


图 5 Allan 标准差

Fig. 5 Allan standard deviation

图中横坐标积分时间为对 CO 测量数据进行分组平均时每组数据对应的的时间长度(数据采集间隔为 0.24 s),纵坐标 Allan 标准差表示不同积分时间所对应的 CO 检测限。从图中可明显看到,当积分时间为 100 s 时,Allan 标准差达到极小值,

为 2.3×10^{-8} ,说明该实验系统对某一恒定 CO 浓度进行连续测量时,最低检测限可达到 $0.023 \mu\text{L/L}$,说明此实验系统具有较高的测量精度和灵敏度。当进一步增加平均次数,Allan 标准差数值反而上升,表明系统长期测量可能存在漂移,这是由于激光频率飘移或者温度、压力等变化所导致。在使用过程中,可通过定期校准减小系统长期测量漂移问题。

4 CO 催化转化性能测试实验

4.1 实验方案

为获得无 CO 的稀释气源,需考察商用 CO 催化剂的催化性能,依托图 1 中实验系统在常温 (298 K)、常压 (100 kPa) 条件下开展 CO 催化转化性能测试实验。其中,催化剂采用常见的霍加拉特剂(主要成分为 MnO_2 和 Cu),其在 O_2 存在条件下,可将 CO 催化氧化为 CO_2 。在实验过程中,催化剂含量范围为 $2.5 \sim 10 \text{ g}$, O_2 含量设为 3% ,CO 浓度范围为 $10 \sim 80 \mu\text{L/L}$,气体流量为 1 L/min 。在实验开始前,首先通入 N_2 验证装置气密性,检查气密性良好后,采用配气系统控制 CO 在 $0 \sim 80 \mu\text{L/L}$ 浓度范围内动态变化,然后在每个浓度值切换时,先接通 1 号气路,持续测量 $3 \sim 5 \text{ min}$,记录 CO 初始浓度值 (X_0),随后将两位三通阀切换至 2 号气路,持续测量约 10 min ,记录反应后混合气体中的 CO 测量值 (X_1)。实验气路切换及 CO 浓度变化过程如表 1 所示,最终 CO 转化效率计算公式如式:

$$\eta = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100 \% \quad (7)$$

4.2 实验结果与分析

对经过不同催化剂含量的动态 CO 浓度进行连续测量,其结果如图 6 所示,其中图 6(a)、6(b)、6(c)、6(d) 分别表示 2.5 g 、 5 g 、 7.5 g 、 10 g 催化剂含量下不同 CO 浓度的催化氧化反应情况。图中横坐标为测量时间,纵坐标为 CO 浓度实时测量值,其中初始 $3 \sim 5 \text{ min}$ 为只通入 N_2 时的测量值,之后的高位浓度值为 1 号气路测量值,即未经过催化剂的初始值;低浓度阶段则为 2 号气路测量值,此时 CO 浓度测量值为其在催化氧化反应之后生成物中的剩余含量,2 号气路中气体流经催化剂的反应时间约为 10 min ,当 CO 浓度测量值小于只通入 N_2 时的 CO 测量值时,认为 CO 已完全反应。

表1 CO催化转化性能测试实验过程参数
Tab.1 Experimental process parameters for CO catalytic conversion performance testing

持续时间/ /min	CO 配气浓度/ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	CO 流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	O ₂ 流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	N ₂ 流量/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	气路
3~5	0	0	0	1000	1/2
5	10	103.1	30.31	866.66	1
10	10	103.1	30.31	866.66	2
5	20	206.2	30.31	763.56	1
10	20	206.2	30.31	763.56	2
5	40	412.4	30.31	557.36	1
10	40	412.4	30.31	557.36	2
5	60	618.6	30.31	351.16	1
10	60	618.6	30.31	351.16	2
5	80	824.8	30.31	144.96	1
10	80	824.8	30.31	144.96	2

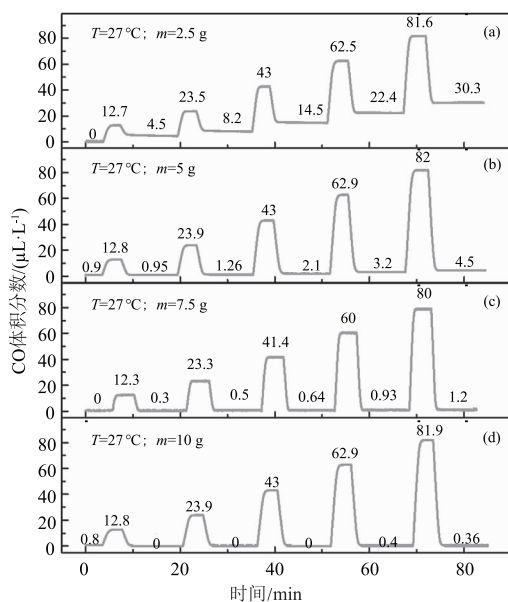


图6 不同催化剂含量下CO催化转化效果

Fig.6 Catalytic conversion efficiency of CO under different catalyst contents

由图6可知,在常温常压条件下,催化剂含量在2.5~10 g范围内,当气路切换至2号时,CO浓度迅速发生变化,时间在1 min之内,说明该催化剂对CO的催化反应时间较短。但从图中也可明显看到,图6(a)中,CO配气浓度值为10~40 $\mu\text{L}/\text{L}$ 时,混合气体流经2号气路的10 min内,CO浓度迅速下降之后呈缓慢下降的趋势,说明在此条件下,催化氧化反应需要较长时间达到稳定状态;而CO配气浓度值为60~80 $\mu\text{L}/\text{L}$ 时,经催化反应之后CO浓

度测量值达到稳定状态所需时间则较短,且图6(b)、6(c)、6(d)中CO浓度测量值达到稳定状态所需时间均较短。推测产生此现象的原因可能是该催化剂催化机理存在Langmuir-Hinshelwood(L-H)机理^[21],即参与反应的CO和O₂两种气相物质均先被吸附于固体催化剂表面,与表面的活性位点结合进而发生化学反应。由于图6(a)中催化剂含量较少,气体停留时间较短,且CO配气浓度值为10~40 $\mu\text{L}/\text{L}$ 时,浓度也较低,因此反应前的吸附过程较为漫长,所需稳定时间更长;而当CO浓度升高后,吸附可在较短时间内完成,因此所需稳定时间较短;同时,当催化剂含量增加后,气体停留时间变长,CO浓度值在10~80 $\mu\text{L}/\text{L}$ 范围内均可快速吸附并发生反应,因此所需稳定时间更短。

为进一步直观的了解不同催化剂含量下不同CO浓度的催化转化效果,将图6中的CO浓度测量值结果经公式(7)计算后得到的CO转化效率如图7所示。

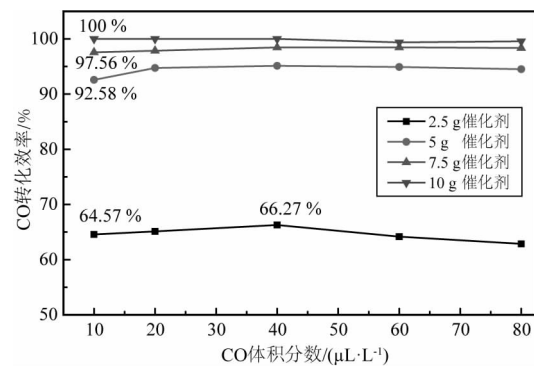


图7 不同催化剂含量和CO浓度条件下的CO转化效率

Fig.7 CO conversion efficiency under different catalyst content and CO concentration conditions

由图7可得,在同一CO配气浓度值下,转化效率随催化剂含量的增加呈逐步升高趋势,其中,催化剂含量由2.5 g增加为5 g时,效率提升最为明显,当催化剂含量增加到10 g时,CO转化效率最高可达到100%。一般在样气流量恒定时,催化剂含量越高,其反应空速越小,反应停留时间就越长,反应越充分,因此转化效率就越高。

当催化剂含量在2.5~7.5 g范围内时,同一催化剂含量下,转化效率随着CO配气浓度值呈先升高后降低的趋势,其中,CO配气浓度值为40 $\mu\text{L}/\text{L}$ 时,催化效率达到最高,随后当CO浓度值继续升高,转化

效率反而略有下降,说明该催化剂对 40 $\mu\text{L/L}$ 的 CO 催化效果最佳。但催化剂含量为 10 g 时,CO 催化效率在 CO 浓度值为 10~40 $\mu\text{L/L}$ 范围内均可达到 100% 的转化效率,说明催化剂含量为 10 g 时,催化剂对 CO 催化转化能力最好。考虑到实际应用中,稀释气中 CO 浓度偏低,所以催化剂含量采用 7.5 g 为宜。

5 结论

本文采用 WM-DAS 方法结合 Herriott 池设计可应用于低浓度 CO 在线测量的实验系统。并根据痕量 CO 高精度测量需求,以催化剂含量和 CO 浓度为变量开展了 CO 催化剂(霍加拉特剂)催化转化性能测试实验。实验结果表明,CO 转化效率随催化剂含量的增加而升高,在压力为 100 kPa、CO 浓度为 10~80 $\mu\text{L/L}$ 的条件下,催化剂含量为 10 g 时,CO 转化效率最高,最大可达到 100%。当催化剂含量在 2.5~7.5 g 范围内时,CO 转化效率的转折点为 40 $\mu\text{L/L}$,在该浓度下,CO 转化效率最高。实验结果可以为采用稀释取样方法测量 CO 时提供一种无 CO 空气源的测量方式,以避免稀释气中存在的 CO 对测量结果造成影响,为 CO 准确测量提供解决思路。

参考文献:

- [1] AMajstorović, V Babć, M Todć. Carbon monoxide in the process of uncontrolled combustion-occurrence, hazards and first aid[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020,1426:012008.
- [2] AyoubKanaani, Mahmood Akbari, Mohammad Vakili, et al. Transition metals doped ZnS nanocluster for carbon monoxide detection: ADFT study [J]. Materials Today Communications, 2023, 34:105491.
- [3] Tan Yanan, Wang Dajun, Deng Hong, et al. T PSA technologies for purifying CO and their application in separation of CO from industrial vent gases [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2020,45(3):102-107. (in Chinese)
谭亚南,王大军,邓鸿,等. PSA 法提纯 CO 技术及在工业排放气分离领域的应用[J]. 天然气化工, 2020, 45(3):102-107.
- [4] Wang Yanming, Zhao Tianliang, Wang Jiandong, et al. Application of CO online monitoring in boiler combustion optimization and adjustment [J]. Boiler Technology, 2023,54(2):75-80. (in Chinese)
王燕明,赵天亮,王建东,等. CO 在线监测在锅炉燃烧优化与调整中的应用[J]. 锅炉技术, 2023, 54(2):75-80.
- [5] Diharja R, Rivai M, Mujiono T, et al. Carbon monoxide sensor based on non-dispersive infrared principle[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2019,1201:012012.
- [6] Dinh T V, Ahn J W, Choi I Y, et al. Limitations of gas filter correlation: a case study on carbon monoxide non-dispersive infrared analyzer [J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2017, 243:684-689.
- [7] Peng Zhimin, He Shuanling, Zhou Peili, et al. TDLAS-based synchronous on-line measurement of CO/H₂S near water wall of a pulverized coal boiler [J]. Thermal Power Generation, 2022,51(10):145-152. (in Chinese)
彭志敏,贺拴玲,周佩丽,等. 基于 TDLAS 的煤粉炉水冷壁近壁面 CO/H₂S 同步在线监测 [J]. 热力发电, 2022, 51(10):145-152.
- [8] Chen Jianhong, Sun Chaoyue, Lin Zhiqiang, et al. Research on CO₂ concentration detection method based on TDLAS technology [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2022, 36(6):229-235. (in Chinese)
陈剑虹,孙超越,林志强,等. 基于 TDLAS 技术的 CO₂ 浓度检测方法研究 [J]. 电子测量与仪器学报, 2022, 36(6):229-235.
- [9] Du Yanjun, Peng Zhimin, Ding Yanjun. High-accuracy sinewave-scanned direct absorption spectroscopy [J]. Optics Express, 2018,26(22):29550-29560.
- [10] Li Zhong, Zhan Hui, Luo Shengjie, et al. Application prospect of TDLAS technology for online analysis of natural gas [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2021, 50(4):120-123. (in Chinese)
李仲,詹徽,罗圣洁,等. 天然气中 H₂S 在线分析 TDLAS 技术的应用前景 [J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(4):120-123.
- [11] Du Yanjun, Peng Zhimin, Ding Yanjun. Wavelength modulation spectroscopy for recovering absolute absorbance [J]. Optics Express, 2018,26(7):9263-9272.
- [12] Peng Zhimin, Du Yanjun, Ding Yanjun. Highly sensitive, calibration-free WM-DAS method for recovering absorbance-part I: theoretical analysis [J]. Sensors, 2020, 20(3):681.
- [13] Peng Zhimin, Du Yanjun, Ding Yanjun. Highly sensitive, calibration-free WM-DAS method for recovering absorbance-part II: experimental analysis [J]. Sensors, 2020, 20(3):616.

- [14] Hu Ling, Zhang Haidong, Wang Xiaohan, et al. Active components of the catalysts for catalytic oxidation of CO [J]. *Materials Reports A: Overview*, 2016, 30(11): 46–53, 82. (in Chinese)
胡玲, 张海东, 王小茜, 等. CO 催化氧化催化剂活性成分研究进展[J]. *材料导报 A: 综述篇*, 2016, 30(11): 46–53, 82.
- [15] Wu Yanding, Zhang Yanhui, Wang Li, et al. Role of H₂O in low concentration CO oxidation on Pd catalysts with different states [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, 42(10): 1068–1076. (in Chinese)
吴彦叮, 张艳慧, 王丽, 等. H₂O 对不同状态 Pd 催化剂上低浓度 CO 催化氧化性能的影响[J]. *稀有金属*, 2018, 42(10): 1068–1076.
- [16] Sun Xia, Zhang Cheng, Jiang Danyu, et al. The application of zirconia in trace oxygen analysis of high purity gases [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2013, 19(2): 98–104. (in Chinese)
孙霞, 张骋, 蒋丹宇, 等. 氧化锆在高纯气体测氧中的应用[J]. *功能材料与器件学报*, 2013, 19(2): 98–104.
- [17] Peng Zhimin, Li Qizheng, He Shuanling, et al. On line monitoring technology of trace CO volume fraction at the outlet of coal mill based on TDLAS and constant-flow dilution sampling [J]. *Thermal Power Generation*, 2023, 52(5): 1–7. (in Chinese)
彭志敏, 李启正, 贺拴玲, 等. 基于 TDLAS 和恒流稀释取样的磨煤机出口痕量 CO 体积分数在线监测技术研究[J]. *热力发电*, 2023, 52(5): 1–7.
- [18] 朴世文, 张晓鹏, 钟兵. 质子交换膜燃料电池用氢气痕量杂质分析方法综述 [J]. *煤炭加工与综合利用*, 2019, 20: 49–52.
- [19] Xu Cong, Xu Guangtong, Zong Baoning, et al. Analytical progress of trace impurities in hydrogen for fuel cell vehicles [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(2): 688–702. (in Chinese)
徐聪, 徐广通, 宗保宁. 氢燃料电池汽车用氢气中痕量杂质分析技术进展 [J]. *化工进展*, 2021, 40(2): 688–702.
- [20] Ling Fengxiang, Han Bo. Review of the analysis technics for 14 kinds of trace impurities in hydrogen used by hydrogen fuel cell [J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2021, 51(1): 1–5. (in Chinese)
凌凤香, 韩博. 氢燃料电池用氢气中 14 种痕量杂质分析技术综述 [J]. *炼油技术与工程*, 2021, 51(1): 1–5.
- [20] Zhang Jiling, Yin Yanhua, Zhagn Zhime. Researches in hopcalite catalyst for carbon monoxide low-temperature oxidation [J]. *Industrial Catalysis*, 2007, 15(6): 56–61. (in Chinese)
张纪领, 尹燕华, 张志梅. CO 低温氧化霍加拉特催化剂的研究 [J]. *工业催化*, 2007, 15(6): 56–61.