

文章编号: 1672-8785(2016)01-0007-07

长光程吸收池在气体浓度光谱检测中的应用研究

胡莉军 任向红 董 超

(第二炮兵工程大学, 陕西 西安 710025)

摘 要: 研究了长光程吸收池在气体浓度检测中的重要地位和作用, 详细分析了 6 种不同结构原理的长光程气体吸收池, 并比较了它们之间的优缺点。结合气体浓度光谱检测的发展需求, 阐明了长光程吸收池在外形紧凑可靠、造价低、光能损失少、调节方便、等效光程易于计算以及抗干扰能力强等方面的发展趋势。

关键词: 气体浓度检测; 光谱检测; 长光程气体吸收池

中图分类号: TH703 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2016.01.002

Application of Long Path Gas Absorption Cell in Detection of Spectra of Gas Concentration

HU Li-jun, REN Xiang-hong, DONG Chao

(The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The important role and function of long path absorption cells in gas concentration detection are studied. Six kinds of long path gas absorption cells with different structural principles are analyzed in detail. Their advantages and disadvantages are compared with each other. According to the development demands for gas concentration spectrum detection, the development trend of long path absorption cells which have the advantages of compact configuration, low cost, low light energy loss, easy regulation, easily calculated optical path and high resistance to interference is clarified.

Key words: gas concentration detection; spectral measurement; long path gas absorption cell

0 引言

由于具有灵敏度高、响应快速以及选择性强等优势, 光谱检测技术已经成为气体浓度检测的研究重点和主流发展方向^[1]。根据朗伯-比尔定律, 通过增加探测光束与待测气体之间的相互作用距离, 可以有效提高检测精度。于是长光程气体吸收池应运而生。它用于检测痕量污染气体和温室气体^[2], 是光谱检测技术中的

核心器件^[3]。

表 1 列出了污染气体的浓度检测标准。其中, 标准限值在 ppm 至 ppb 级。利用长光程气体吸收池来提高光谱检测技术的检测精度, 是解决问题的关键和研究的重点^[4-6]。新型长光程气体吸收池主要包括怀特型吸收池、积分球吸收池、玻璃圆柱吸收池、基于直角棱镜的吸收池、光纤型吸收池和 Herriott 型吸收池等。

收稿日期: 2015-12-07

作者简介: 胡莉军 (1989-), 男, 河南登封人, 硕士, 主要从事空气质量检测与控制方面的研究。

E-mail: 1126710744@qq.com

表 1 污染气体的浓度检测标准

名称	美国潜艇 1 h 均值浓度		室内标准 1 h 均值浓度	
	mg/m ³	ppm	mg/m ³	ppm
NO ₂	19	9.25	0.24	0.11
SO ₂	26	9.1	0.5	0.17
O ₂	2	0.93	0.16	0.074
CO	500	400	10	8
NH ₄	—	—	0.2	0.24

1 怀特型长光程吸收池

1.1 结构原理

怀特型气体吸收池由 3 块曲率半径相同的凹面镜组成, 其结构示意图见图 1(a)。光线进入气室后, 在 3 块反射镜之间多次反射, 以获得较长的光程; 通过调整入射光的角度, 改变光线的反射次数, 从而调整光程。图 1(b) 所示为有效光程为 5 m 的吸收池。通过选取合理的反射镜安装位置和曲率半径, 可以实现几十米甚至更长的总光程。

1.2 优缺点分析

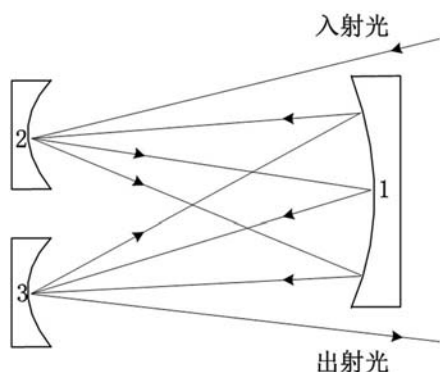
1.2.1 优点

(1) 结构简单、性能稳定、有效光程易于计算、使用广泛, 十分便于检测近红外区域吸收强度较弱的一类气体 (如 CO 浓度)。(2) 待测气体

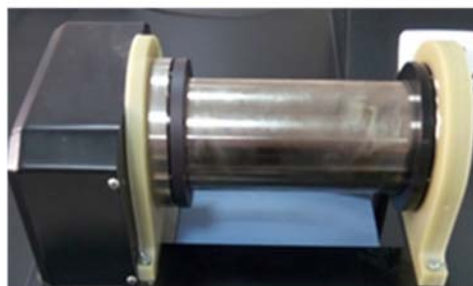
采样方便。将气体池抽成真空, 使外界气体自动进入腔体, 这样易于与气泵等设备连接, 进而搭建实时检测系统。(3) 入射孔径角较大, 既适用于普通光源又适用于激光光源; 光路相对易于调节。

1.2.2 缺点

(1) 反射过程中存在光能量损失, 不能无限增加反射次数, 因此测量精度有限。表 2 列出了反射次数以及光能量损失情况。(2) 价格昂贵: 有效光程为 5 ~ 20 m 时, 市场价为 5 ~ 6 万元人民币; 有效光程为 20 ~ 50 m 时, 市场价为 11 ~ 13 万人民币 (如天津金贝儿科技有限公司和湖北金为科技有限公司的产品)。(3) 反射镜较多, 结构复杂, 调节困难, 对环境要求高, 实时在线测量的适应性较差。



(a) 光线反射8次的示意图



(b) 有效光程为5m的吸收池

图 1 吸收池的结构示意图

表 2 反射次数与能量损失

反射次数	4	8	16	20
光能量损失	12.6%	24.04%	28.77%	31%

1.3 发展及应用情况

文献 [7] 结合 ZEMAX 软件, 对怀特型气体吸收池进行了仿真。该吸收池的基长为 28 cm, 体积为 0.00256 m^3 , 最大反射次数为 32 次, 最大光程为 8.96 m。他们利用这个吸收池对 3 种气体的浓度进行了同时检测。结果表明, CH_4 的检测精度为 2 ppm, NH_3 的检测精度为 20 ppm, CO 的检测精度至少为 200 ppm。文献 [8] 利用美国 Infrared Analysis 公司的 Q-6-54X2-BA-AU 型产品, 即石英质内装有怀特型反射镜系统的长光程气体吸收池。其池体内径为 15.4 cm, 池长为 153.2 cm, 实际使用光程为 83.1 m, 标定容积为 28.5 L。他们对初始浓度分别为 9.12 ppm 和 16.5 ppm 的 O_3 和 α -萘烯的气相反应过程和生成物进行了跟踪研究, 并对所需数据进行了准确测量。文献 [9] 参照传统的怀特池, 研制出了一种长度为 20 cm、光程为 10 ~ 100 m 可调的多次反射池, 并将其运用在了可调谐半导体激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TD-LAS) 系统中, 用来对 CO 浓度进行检测。在 1567 nm 附近, 检测灵敏度为 10^{-5} ; 经后期数据处理后, 灵敏度达到 10^{-6} 级。文献 [10] 运用了傅里叶变换红外 (Fourier Transform InfraRed, FTIR) 分析仪以及液氮制冷 InSb 探测器; 干涉仪的分辨率为 1 cm^{-1} , 基长为 25 cm。基于怀特型长光程池的原理, 反射次数为 64 次, 有效光程为 16 m。他们对体积分数为 1.5×10^{-6} 的 CO、体积分数为 3.88×10^{-6} 的 CO_2 和体积分数为 2.0×10^{-6} 的 CH_4 进行了检测。文献 [11] 运用了美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Spectrum GX-1 型 FTIR 光谱仪, 其分辨率为 1 cm^{-1} 。他们采用了怀特型长光程池, 其基长为 30 cm, 反射次数为 8 次, 有效光程为 2.5 m, 对 CO 的最低检测限为 1.2 ppm。

2 积分球长光程吸收池

2.1 结构原理

积分球是一个内壁涂有反射材料的空腔球体, 又称光度球或光通球。积分球的内壁一般开有 4 个孔, 用于输入和输出光通量以及待测气

体; 内壁涂有高反射率膜材料, 即利用光线在球内壁之间的来回反射, 增加其与待测气体之间的相互作用距离, 从而以较小的体积获得较长的有效光程, 使检测系统的灵敏度得到大幅提高。图 2 为积分球长光程吸收池的结构示意图。其中, 隔板用于防止由光源发出的光未经反射而直接进入探测器, 从而对测量造成影响。利用积分球气体吸收池检测的气体包括 CO_2 [12-14]、 NO_2 、 SO_2 [15]、 O_3 [16-17]、 H_2O [18]、 CH_4 [19]、CO [20] 和 C_2H_2 [21] 等。文献 [19] 给出了等效光程计算式:

$$L = \frac{2D}{3(1-\rho)} \quad (1)$$

式中, D 为积分球的直径; ρ 为内壁涂层的反射率。

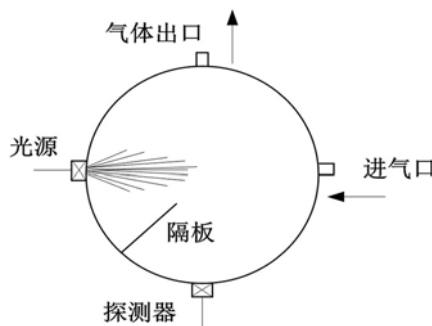


图 2 积分球长光程吸收池的结构示意图

2.2 优缺点分析

2.2.1 优点

(1) 对光束质量要求较低, 容易校准, 适用于大多数的低成本光源。(2) 体积小, 成本低, 一个直径为 5 cm 的商用积分球的市场价格在百元至千元人民币左右。(3) 通过使用积分球气体池, 能够有效增加有效光程。利用一个直径为 5 cm 的积分球可以实现 166.7 cm 的有效光程, 使得被测气体与探测光束之间具有充分的作用距离。

2.2.2 缺点

(1) 由于光束反射的随机性, 有效光程计算比较繁琐, 理论等效计算存在一定误差; 有效光程计算不够精确, 从而影响测量精度。(2) 普通反射材料的反射率不高。反射次数越多, 光能量损失越大, 导致测量精度有限; 若采用高反射率材料, 则势必会增加成本。(3) 用于输入和输出光通量的孔径处在毫米量级。在选择开孔位置

和大小,光源等连接部件的封装工艺要求较高。

2.3 发展及应用情况

文献 [18] 所用商用积分球的直径为 5 cm、内壁的红外反射率为 95%、光通量输入口的直径为 9 mm、探测端口的直径为 8.28 mm、气体输入口和输出口的直径均为 1.5 mm, INTX 08-0300 型 MEMS 红外光源的输出光强度 I_0 为 11 mW, PY-ITV-DuAL-TO39 型探测器的分辨率为 19 nW, 3.3 μm 波长处甲烷气体的光吸收系数 α_λ 为 21.4 cm^{-1} 。通过理论计算,得出系统可检测的最小甲烷浓度为

$$\Delta C_{\min} = \frac{\Delta I}{I_0 \alpha_\lambda L}$$

$$= \frac{19 \times 10^{-9}}{11 \times 10^{-3} \times 22.4 \times 66.7} = 1.2 \times 10^{-9} \quad (2)$$

文献 [22] 通过理论计算和实验仿真得到了以下结果:当光束在积分球内反射 20 次时,光子对平均光程的贡献最大。他们采用了直径为 10 cm 的商用积分球、100 W 高亮度卤钨灯光源、PMTH-S2-CR131 型光电倍增管探测器以及卓立汉光公司生产的 SBP300 型光栅光谱仪,并通过实验分析得出积分球对有效光程的扩大倍数范围为 7.7 ~ 9.5 倍。

3 圆柱型长光程吸收池

3.1 结构原理

圆柱型长光程气体吸收池是一个圆柱状空腔体(见图 3),池体外侧镀有反射材料。光束在圆柱内部进行多次反射,以增加探测光束与待测气体之间的相互作用距离,从而提高检测精度。第 n 个反射点在圆柱内所走的光程为

$$dn = 2(n+1)\sqrt{\rho^2 - \alpha^2} \quad (3)$$

被测气体的浓度为

$$C = -\frac{\rho \Delta}{6L\sigma \tan \varphi \sqrt{\rho^2 - \alpha^2}} \times \ln \left[\frac{I_{m+1}}{I_m} \cdot \frac{I_{m0}}{I_{(m+1)0}} \right] + \frac{\ln \gamma}{2\sigma \sqrt{\rho^2 - \alpha^2}} \quad (4)$$

式中, Δ 为微小偏差量; ρ 为圆柱半径; $\rho\Delta$ 为每一个反射区的相邻反射点之间的弧长; α 为弦到圆心的距离; $2\sigma\sqrt{\rho^2 - \alpha^2}$ 为每一条弦的长度; σ 为被测气体的吸收截面; γ 为圆柱壁对光的反射系数; I_m 为第 m 个探测器所接收的光强; I_{m0} 为光源光强; L 为相邻光源间的距离; φ 为入射通光槽与出射通光槽之间的夹角 [23]。

3.2 优缺点分析

3.2.1 优点

(1) 只需在全反膜上开设光通槽,即可实现

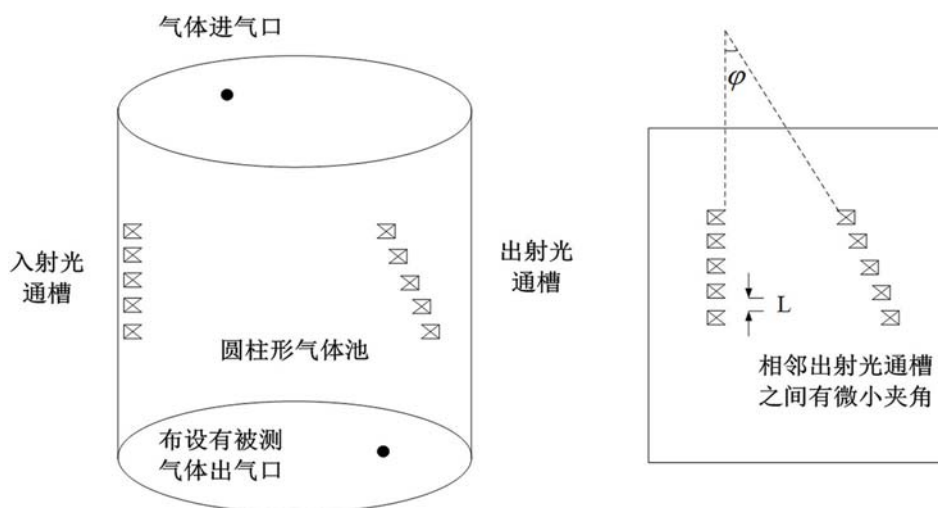


图 3 圆柱型吸收池的结构示意图

光的入射和出射, 无需安装反射镜。(2) 可以充分利用池体空间, 从而实现更长的光程; 通过调整出射光的检测数量, 可以实现光程调节, 这有利于对多种污染气体进行同时检测。(3) 通过用多个检测器进行多次测量并由理论计算得到被测气体的浓度, 能够有效减小误差项。

3.2.2 缺点

(1) 光束在池内的反射次数不易控制, 有效光程的计算模型复杂, 气体浓度测量存在误差。(2) 当光束透过玻璃壁时, 池体厚度会引起入射光的衰减, 池体反射会造成光能量损失, 反射材料的选择以及镀层工艺会影响光束质量。(3) 入射光槽和出射光槽的布设、待测气体进出口工艺的要求较高; 玻璃池体的制作工艺和平整度会对测量造成一定影响。

3.3 发展及应用情况

文献 [23] 采用刮去气体池壁上的全反射膜的方法, 沿气体池轴向开设入射光通槽, 并在圆周的相应位置上开设出射光通槽。该研究利用 16 个光纤准直器构成了入射和出射两组光纤准直器阵列, 以配合特定的激光器和检测器。基于圆柱型长光程气体吸收池, 他们设计了一套行之有效的、气体浓度测量装置。

4 基于直角棱镜的长光程吸收池

4.1 结构原理

基于直角棱镜的长光程气体吸收池与怀特型气体吸收池类似, 其不同之处在于池体内部为一对特性相同的直角棱镜。如图 4 所示, 当光束入射后, 在两个相对放置的直角棱镜上完成多次反射, 进而增加探测光束与被测气体之间的作用距离, 从而提高检测精度。

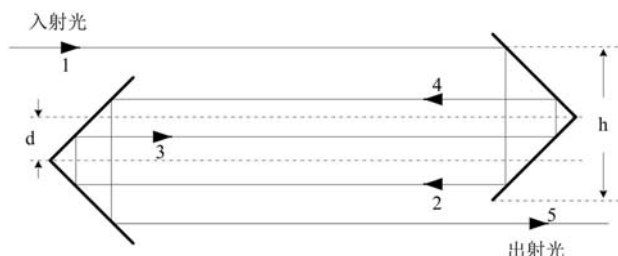


图 4 吸收池内的探测光路的示意图

探测光束在吸收池内的往返次数 N 与直角棱镜 $D1$ 和 $D2$ 各自直角棱的两个对称面之间的间距 d 有关。由几何法证明, 探测光束在吸收池内的往返次数为

$$N = \text{int} \left(\frac{h}{d} \right) + 2 \quad (5)$$

式中, h 为入射光束到直角棱镜 $D1$ 底部的 45° 棱边的距离; d 为棱镜 $D1$ 和 $D2$ 的直角棱间的垂直距离; int 为向下取整函数。

有效光程的计算公式为

$$L = N \cdot l \quad (6)$$

式中, l 为棱镜 $D1$ 和 $D2$ 的两个底面之间的距离 [24]。

4.2 优缺点分析

4.2.1 优点

(1) 原理清晰, 结构简单, 对组合结构精度的要求不高, 实际使用性强。(2) 在直角棱镜的外侧表面上镀有反射膜, 以构建气体吸收池; 反射膜不易受到被测气体的腐蚀。(3) 有效光程计算简单, 调节方便; 改变其中一块棱镜的横向位置, 即可调节光程; 光束传输特性好, 相互之间不易形成干扰, 使探测器的测量变得更加准确 [25]。

4.2.2 缺点

(1) 在外表面上镀全反射膜, 会使温度稳定性和抗震性能有所降低。(2) 由于反射发生在直角棱镜的底面上, 对棱镜底面的平整度要求较高。(3) 两个棱镜对称放置时, 对其平行关系要求较高; 放置基板材料以及实验环境的选择, 如基板上下表面的温度不同、基板的弯曲程度不同等, 都会影响棱镜间的平行关系, 从而给测量带来一定的误差 [26]。

4.3 发展及应用情况

文献 [23] 利用基于直角棱镜的气体吸收池对空气中的甲醛浓度进行了测量, 并提高了检测灵敏度。该方法可以缩短空气采样时间, 从而提高工作效率。文献 [25] 基于两个直角棱镜构建

了长度为 1 m 的气室, 利用波长为 $0.650\ \mu\text{m}$ 的半导体激光作为探测光束, 并通过调节半导体激光器的注入电流使输出光功率稳定在了 1 mW, 然后测量了不同气象条件下的大气消光系数。实验结果表明, 与在环境中直接探测距离为 9 m 时所得的数据进行对比, 该测量气室具有较强的环境适应能力, 而且检测灵敏度较高。

5 光纤型长光程吸收池

5.1 结构原理

在气体检测中, 光纤型长光程气体吸收池大多用于差分吸收光谱技术, 其主要特点是取样的开放性和实时性, 毋需空气取样器。光纤既是传光元件, 又是敏感元件。利用光纤缠绕可实现长光程; 有效光程取决于光纤长度。该吸收池大多用于 SO_2 、 CO 、 NO_x 、 CH_4 和 O_3 等有害气体的检测^[27]。

5.2 优缺点分析

5.2.1 优点

(1) 体积小、重量轻, 具有线径细、柔软可缠绕、气室结构紧凑以及占据系统空间小等特点。(2) 光纤的化学性质稳定, 长期检测时不易受到有害气体的腐蚀; 光能量损失较小, 传输距离长, 不会对气体浓度测量产生干扰; 光路间的相互干扰量小, 系统灵敏度高。(3) 抗震能力强, 光路不易跑偏, 无需空间光学准直; 可以利用光纤缠绕实现长光程, 且容易调节。

5.2.2 缺点

(1) 由于光纤的入口直径在微米量级, 普通光源很难实现耦合, 因此在光源的选择上比较苛刻。(2) 难以消除系统固有噪声的影响; 光纤具有一定的通信波段, 所以在测量时会受到限制。(3) 光纤存在一定的损耗, 例如吸收损耗、散射损耗和弯曲损耗等; 这些损耗都会对检测灵敏度和检出限造成不良影响; 不能无限增大光程; 不同的光纤对光源的要求相差较大。

5.3 发展及应用情况

Weldon V 等人基于波长调制光谱和谐波检测技术, 采用波长为 $1.57\ \mu\text{m}$ 的可调谐 DFB 激光

器作为光源, 测量了 H_2S 和 CO_2 气体的浓度。该系统的吸收路径长度为 5 m; 在标准大气压下, H_2S 的检测极限达到 10 ppm, CO_2 的检测极限达到 100 ppm^[28]。文献 [2] 利用光纤准直器的光束耦合特性, 设计了一种基于光纤的长光程气体吸收池传感器。他们在 20 cm 基本尺寸上实现了 12 m 的吸收光程, 并将其用于有害气体的远程在线监测。试验结果表明, 在 $15 \sim 20\ ^\circ\text{C}$ 之间, 该方法可应用于低浓度气体的检测。由于系统的光耦合效率会随温度变化, 在此温度范围以外, 均会造成较大的测量误差。

6 Herriott 型长光程吸收池

Herriott 型吸收池由两块球面镜构成。如图 5 所示, 镜间距离与曲率半径相等, 镜 A 上开有入射孔; 光束入射后, 经过多次反射, 最终从同一个小孔出射。通过控制光路的反射次数, 总光程一般可以达到几米到数十米。反射次数 N 与镜 A 上的光点数 n 和池长 L 之间的关系为

$$N = 2nL \quad (7)$$

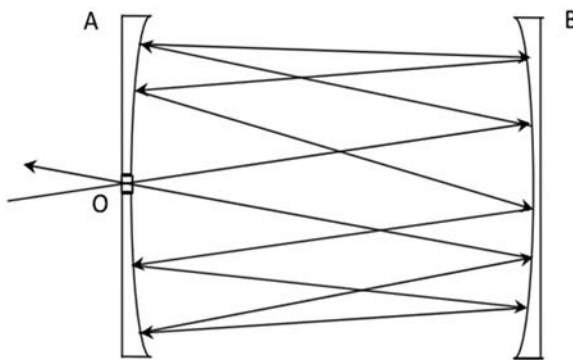


图 5 Herriott 型吸收池内的探测光路的示意图

Herriott 型吸收池的结构较为简单。与怀特型吸收池相比, 其光路调整更加容易, 体积更小, 输出光束的方向也不容易受到镜面布局变化的影响, 并且具有较高的系统响应速度。但 Herriott 型吸收池只适用于光束孔径角较小的激光光源。在多次反射的过程中, 光斑集中于镜面边缘。若要实现较长光程, 则需要增加反射镜的体积, 因此镜面利用率不高。文献 [7] 根据理论数

据,并结合 ZEMAX 光学软件,对 Herriott 型气体吸收池进行了仿真。其基长为 20.5 cm, 体积为 0.00188 m^3 , 光线在气室内最多可反射 50 次, 光程长达到 10.25 m。张增福等人^[29]利用 Herriott 型气体池对浓度为 $30 \sim 100 \times 10^{-6}$ 的 NH_3 进行了测量, 得出浓度与探测信号的线性拟合结果为 $y = 104.05x - 2447.3$, 相关指数为 $R^2 = 0.992$, 实验系统的检测限为 1.61×10^{-6} 。实验结果表明, Herriott 型气体池能够满足对逃逸 NH_3 的痕量检测, 而且其镜片少、易于安装的特点可以更好地满足在线监测需求。

7 结束语

由于可在有限空间内提供较长的光程, 长光程气体吸收池已经成为了气体浓度检测领域必不可少的设备。近年来, 长光程气体吸收池发展较快, 而且部分已运用到实际检测中, 但大多数还是基于光学元件对光的反射或折射加以构建, 导致光路干扰和光能量损失问题难以解决, 以至于具有一体化结构设计和良好抗干扰性能的新型长光程气体吸收池仍然比较匮乏。因此, 通过研发或者改进现有的气体池, 使其具有外形结构紧凑、稳定可靠、光能量损失小、光路调节方便以及抗干扰能力强等特性, 是解决光谱检测技术中的痕量气体检测问题的关键。

参考文献

- [1] 孙东. 二氧化氮气体浓度测量的积分光谱技术 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [2] 宋志强, 倪家升, 尚盈. 光纤耦合结构长光程怀特池气体传感器 [J]. 光电子·激光, 2012, **23**(6): 1082–1085.
- [3] 杜彬彬, 张鹏, 高文宏, 等. 基于微机电系统红外光源的长光程气体检测 [J]. 光谱学与光谱分析, 2014, **34**(4): 977–981.
- [4] 陈魁, 董海燕, 郭胜华. 我国环境空气质量标准与国外标准的比较 [J]. 环境可持续发展, 2011, **36**(1): 47–50.
- [5] 二炮疾病预防控制中心. 二炮阵地环境卫生学指标检测方法: GJB7977 [S]. 北京: 中国国家标准出版社, 2013.
- [6] 国家质量监督检验检疫总局. 室内空气质量标准: GB/T18883 [S]. 北京: 中国国家标准出版社, 2002.
- [7] 王玮淇. 高精度多气体红外吸收池的设计与研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [8] 刘兆荣, 胡娣. LP-FTIR 跟踪研究 α -萜烯/ O_3 气相反应 [J]. 光谱学与光谱分析, 2004, **24**(7): 813–816.
- [9] 夏滑, 董凤忠, 涂郭结, 等. 基于新型长光程多次反射池的 CO 高灵敏度检测 [J]. 光学学报, 2010, **30**(9): 2597–2601.
- [10] 李相贤. 分析温室气体及 CO_2 碳同位素比值的傅里叶变换红外光谱仪 [J]. 光学精密工程, 2014, **22**(9): 2359–2368.
- [11] 郑伟. 基于 FTIR 的环境气体监测系统研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [12] Hawe E, Chambers P, Fitzpatrick C, et al. CO_2 Monitoring and Detection Using an Integrating Sphere as a Multipass Absorption Cell [J]. Meas Sci Technol, 2007, **18**(10): 3187–3194.
- [13] Eamonn H, Elfed L, Colin F. Hazardous Gas Detection with an Integrating Sphere in the Near-infrared [J]. Journal of Physics Conference Series, 2005, **15**(1): 250–255.
- [14] Chambers P, Lyons W B, Sun T, et al. Analysis of the Optical Power Loss Arising from a Fibre Coupled Integrating Sphere Used as a Compact Gas Sensor [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2010, **162**(1): 20–23.
- [15] Hawe E, Fitzpatrick C, Chambers P, et al. Hazardous Gas Detection Using an Integrating Sphere as a Multipass Gas Absorption Cell [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2008, **141**(2): 414–421.
- [16] Hawe E, Fitzpatrick C, Chambers P, et al. An Investigation into the Use of an Integrating Sphere as a Gas Absorption Cell [J]. Opt A: Pure Appl Opt, 2007, **9**(6): 12–18.
- [17] Eamonn H, Gerard D, Paul C, et al. Gas Detection Using an Integrating Sphere as a Multipass Absorption Cell [C]. SPIE, 2006, **6379**: 1–11.
- [18] Tranchart S, Ikhlef H B, Destombes J L. Sensitive Trace Gas Detection with Near-infrared Laser Diodes and an Integrating Sphere [J]. Appl Opt, 1996, **35**(36): 7070–7074.
- [19] 杜彬彬. 基于积分球长光程甲烷气体检测 [D]. 太原: 中北大学, 2014.
- [20] 符江. 基于积分球算法的有害气体检测研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2010.
- [21] 王焱, 符江, 符巨云. 可调谐 LED 光谱与积分球算法的乙炔检测研究 [J]. 压电与声光, 2011, **33**(6): 879–882.
- [22] 孙东. 二氧化氮气体浓度测量的积分光谱技术 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [23] 王斌浩. 基于激光吸收光谱学的气体浓度测量 [D]. 杭州: 浙江大学, 2011.

(下转第 30 页)