

环境试验与观测

空气中二氧化氮检测技术的研究进展

李赵翔, 王煊军, 慕晓刚, 张有智

(火箭军工程大学, 西安 710025)

摘要: 综述了近年来空气中二氧化氮的检测技术, 按照检测原理, 将其分为间接检测技术和直接检测技术两大类。间接检测技术包括分光光度法、离子色谱法、传感器法、荧光光谱法和化学发光法; 直接检测技术包括差分吸收光谱法、激光诱导荧光法和光腔衰荡光谱法。分别介绍了各检测技术的基本原理、研究现状以及优缺点, 并对空气中二氧化氮检测技术的发展前景作了展望。

关键词: 二氧化氮; 空气污染; 间接检测技术; 直接检测技术

中图分类号: X831

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)02-0124-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.02.019

Research Progress on the Detection Technique of Nitrogen Dioxide in Air

LI Zhao-xiang, WANG Xuan-jun, MU Xiao-gang, ZHANG You-zhi

(Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: In this paper, the detection techniques of nitrogen dioxide in the air in recent years are summarized, which are divided into two categories according to the detection principles: indirect detection technique and direct detection technique. Indirect detection techniques include spectrophotometry, ion chromatography, sensor method, fluorescence spectrometry and chemiluminescence. Direct detection techniques include differential optical absorption spectroscopy, laser induced fluorescence and cavity ring-down spectroscopy. The basic principle, research status, advantages and disadvantages of each detection technology are introduced, and the development prospect of the detection technique for nitrogen dioxide in air is prospected.

KEY WORDS: nitrogen dioxide; atmospheric pollution; indirect detection technique; direct detection technique

二氧化氮(NO_2)是一种典型的空气污染物, 其在空气中的浓度是评判我国空气质量的关键参数之一^[1]。空气中二氧化氮主要来自于汽车尾气的排放和矿物燃料的燃烧, 另外在电焊、炸药爆炸和青贮饲料生产中也会产生二氧化氮^[2]。除人为因素外, 自然界中的闪电以及土壤中的微生物作用也是二氧化氮的

来源之一。二氧化氮的排放会加剧空气污染, 产生严重的环境问题, 比如酸雨、臭氧层的破坏、光化学烟雾的形成^[3-4]以及可吸入微粒 $\text{PM}_{2.5}$ ^[5]等, 在污染环境的同时, 对人的身体健康造成严重的危害。二氧化氮是一种剧毒化学品^[6], 它是一种自由基毒素, 主要通过吸入的方式导致中毒, 对人体造成多种损伤。二氧

收稿日期: 2021-10-25; 修订日期: 2021-11-25

Received: 2021-10-25; Revised: 2021-11-25

作者简介: 李赵翔(1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为兵器科学与技术。

Biography: LI Zhao-xiang (1997—), Male, Postgraduate, Research focus: weapon science and technology.

通讯作者: 王煊军(1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究反方向为装备安全技术、特种能源理论与技术。

Corresponding author: WANG Xuan-jun (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: equipment safety and technology, the special energy theory and technology.

引文格式: 李赵翔, 王煊军, 慕晓刚, 等. 空气中二氧化氮检测技术的研究进展[J]. 装备环境工程, 2022, 19(2): 124-131.

LI Zhao-xiang, WANG Xuan-jun, MU Xiao-gang, et al. Research Progress on the Detection Technique of Nitrogen Dioxide in Air[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(2): 124-131.

化氮能刺激呼吸道,引起气管、支气管平滑肌痉挛,造成通气障碍。研究表明,如果长期暴露于低浓度二氧化氮下,能显著降低人体的肺容量,使机体抵抗力降低。不仅如此,吸入二氧化氮会对人体神经系统和心血管系统造成损害,同时对氨基酸和蛋白质有损伤作用^[7-9]。因此对空气中二氧化氮进行快速有效的检测,对于防止环境污染,保护人类健康安全有重要意义。

按照检测原理不同,可将二氧化氮的检测技术分为两大类:间接检测技术和直接检测技术,如图 1 所示。间接检测技术通常是利用溶液吸收的方法将二氧化氮转化成为亚硝酸根离子,或者利用还原剂将其还原为一氧化氮,再利用检测技术和设备进行定性定量检测的方法。比如分光光度法、离子色谱法、传感器法、荧光光谱法、化学发光法等。直接检测技术则是基于 Lambert-Beer 吸收定律对二氧化氮进行检测,主要包括差分吸收光谱法、激光诱导荧光法、光腔衰荡光谱法等检测方法。基于二氧化氮检测技术的分类,本文综述了当前空气中二氧化氮检测技术的研究进展,对其检测原理、研究现状、优缺点进行了介绍,并对其未来的发展方向进行了展望。

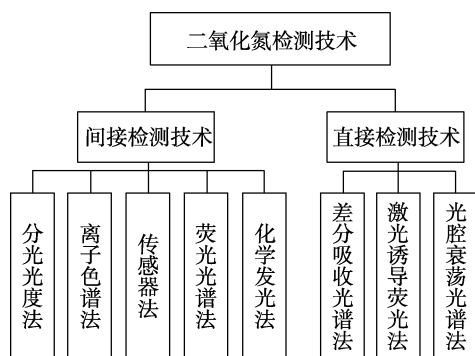


图 1 二氧化氮检测技术的分类

Fig.1 Classification of nitrogen dioxide detection techniques

1 二氧化氮的间接检测技术

1.1 分光光度法

分光光度法测定二氧化氮通常是先将其转化为亚硝酸根,利用芳族胺在酸性条件下与亚硝酸根发生重氮化反应,再进行偶联反应,形成偶氮染料这一原理^[10-13],采用分光光度计对样品的吸光度进行测定,吸光度的大小与二氧化氮浓度成正比,由此可以计算二氧化氮浓度^[14-16]。重氮化和偶联反应的原理如图 2 所示。盐酸萘乙二胺分光光度法是目前大气二氧化氮含量测定中应用较多的方法之一。彭雷等^[17]利用盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气中二氧化氮的浓度,检出限为 0.018 $\mu\text{g/mL}$,最低检出质量浓度为 0.009 mg/m^3 ,测定范围为 0.018~0.7 $\mu\text{g/mL}$ 。

Kaveeshwar 等^[18]先以邻硝基苯胺为吸附剂,将吸收的亚硝酸盐离子重氮化,再与 1-氨基-2-萘磺酸在酸性介质中耦合得到红紫色染料,在 540 nm 处对样品的吸光度进行测定,得到二氧化氮检出质量浓度为 0.03 mg/m^3 。Raman 等^[19]利用酸化的对玫瑰苯胺盐酸盐在二氧化氮存在下重氮化,在碱性介质中与双酚 A 耦合,得到在 460 nm 处有最大吸收的黄色染料,二氧化氮检出质量浓度为 0.04 g/mL 。除此之外,朴春月等^[20]利用氢氧化钠溶液吸收二氧化氮形成亚硝酸根,基于在甲酸介质中亚硝酸根能催化甲基橙褪色这一原理,利用分光光度法测定溶液的吸光度,测定范围为 0.1~1 $\mu\text{g/mL}$,检出限为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 。

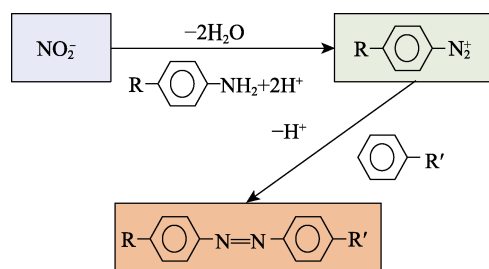


图 2 重氮化和偶联反应基本原理

Fig.2 Schematic diagram of the basic principles of diazotization and coupling reactions

盐酸萘乙二胺分光光度法的准确性和稳定性较高,线性良好^[21],是二氧化氮检测的标准方法。但其操作步骤较多,溶液在光照的条件下稳定性不高,并且生成的偶联化合物 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐具有致癌性和剧毒性^[22]。

1.2 离子色谱法

离子色谱法是利用不同物质在离子交换柱上迁移的速率不同,通过离子交换柱对待测物质进行分离,并进行定性和定量分析的方法。离子色谱法具有分析步骤简单、选择性高、检出限低、精密度高、分离效率高、可同时测定多组分的特点,是一种较理想的离子检测方法。

孟成名等^[23]以碳酸钠和碳酸氢钠缓冲溶液吸收采集二氧化氮进行离子色谱分析,结果表明,二氧化氮在 0~120.0 mg/m^3 内,线性关系良好,检出限为 0.16 $\mu\text{g/mL}$ 。马韬^[24]将固体吸附管采样与离子色谱法相结合,检测空气中二氧化氮含量。结果表明,当采样体积为 48 L 时,检出限为 0.007 mg/m^3 ,解吸效率可达 90%以上。同时,样品的稳定性高,可较长时间保存,该方法适用于空气中二氧化氮的测定。

目前,离子色谱法是我国大气、水体、土壤等生态方面环境监测中对离子和离子型化合物的主要分析方式,已经成为环境监测的重要手段^[25-27]。但是色谱仪的检测通常需要十几分钟,而且色谱仪属于精密仪器,因此很难用于现场实时检测。

1.3 传感器法

近年来,气体传感器^[28-32]因其在检测有毒、可燃气体、监测空气质量、监测人体健康等方面的重要应用而备受关注。传感器能将接收到的信息转换为电信号或其他形式的信号输出,以满足信息的处理、储存等需要。根据工作原理的不同,可将气体传感器分为电化学传感器和光学传感器^[33]。

电化学传感器利用待测物质反应前后电化学性质的变化,检测电信号或者电阻率的变化来确定待测物质的含量,是目前应用最广泛的传感器类型。Shu等^[34]利用金属有机分子晶体酞菁铁(FePc)实现了一种用于二氧化氮气体检测的无源传感器,通过对电阻率的降低进行监测,以确定环境中的二氧化氮浓度。结果表明,传感器可以检测 0.5~2 mg/L 内的二氧化氮,并且可以在较大的工作温度范围内对二氧化氮浓度进行长期被动监测。Peng Huifen 等^[4]开发了基于 PRGO 的具有各种边缘缺陷和含氧官能团的高性能化学电阻二氧化氮传感器。所研制的传感器在低于 500 $\mu\text{g/L}$ 的范围内具有较高的灵敏度,室温下的实验检测限为 20 $\mu\text{g/L}$ 。Meskath 等^[35]建立了含硅的两亲性聚合物共网络(APCNs),并将其作为氧化还原指示剂 DPPD 的固定基质应用在传感器中。结果表明,二氧化氮传感器响应迅速,线性度高,检测限为 20 $\mu\text{g/L}$,定量限为 0.1 mg/L。Mane 等^[36]将浸渍和干燥的方法用于在喷雾沉积的三氧化钼(MoO_3)纳米带上进行钯(Pd)增感,得到了钯敏化的三氧化钼纳米带。其在较低工作温度下具有出色的感应性能,可

用于二氧化氮气体检测。电化学传感器具有选择性好、准确性高、功耗较低等优点,但是其有电极易损耗、使用寿命短的缺点。

光学传感器是基于材料的光学特性,待测物质和传感器材料发生反应后其光学性质会发生变化,通过检测光信号的改变以达到测量的目的。Grant 等^[37]发现,当 Saltzman 试剂与吖啶橙同时检测二氧化氮时, Saltzman 试剂的吸光度带与吖啶橙的荧光发射重叠,从而导致测定的吖啶橙荧光降低。他们据此原理研制了二氧化氮光学传感器,检测限为 0.7 mg/L,但是由于传感器的不可逆性,仅适用于单次使用。光学传感器可以克服电化学传感器的许多缺点,并具有较短的响应时间和较低的工作温度。但是光学传感器的成本较高,大多数还停留在研发阶段,未实际广泛应用。

1.4 荧光光谱法

荧光光谱法是使用一束光束分析样品中的荧光,以激发化合物分子中的电子,从而使它们发出的光为可见光,再利用荧光光谱的改变对样品进行定量检测的方法。大多数基于荧光光谱法的二氧化氮定量方法都是先基于用合适的吸收剂将二氧化氮转化为亚硝酸盐,再利用亚硝酸盐可与荧光物质反应进行猝灭的原理,检测到荧光光谱^[38]。荧光光谱法具有检测限低、灵敏度高的特点。当前荧光光谱法的主要研究方向是开发出更有效的新型荧光探针。表 1 列出了荧光光谱法检测二氧化氮的应用。另外,荧光探针还可搭配手持紫外检测仪用于现场检测。

表 1 荧光光谱法检测二氧化氮的应用

Tab.1 Application of fluorescence spectrometry in the detection of nitrogen dioxide

荧光探针	样本类型	线性范围/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限	文献
荧光金纳米簇(AuNCs)	溶液	$2.0\times 10^{-8}\sim 5.0\times 10^{-5}$	1.0×10^{-9}	[39]
非对称罗丹明	溶液	$1.0\times 10^{-8}\sim 3.5\times 10^{-7}$	2.0×10^{-10}	[40]
单[6-N(2-羧基-苯基)]- β -环糊精(OACCD)	溶液	$2\times 10^{-8}\sim 1.7\times 10^{-6}$	2.0×10^{-10}	[41]
2-氨基-5,7-二甲基-1,8-萘啉(ADMND)	溶液	$1\times 10^{-7}\sim 2.5\times 10^{-6}$	4.06×10^{-8}	[42]
四氨基锌酞菁	溶液	$1\times 10^{-6}\sim 1\times 10^{-4}$	2.04×10^{-8}	[43]

1.5 化学发光法

化学发光法检测二氧化氮的原理是基于一氧化氮与臭氧的化学发光反应生成激发态的二氧化氮分子,二氧化氮在返回基态时,放出与一氧化氮浓度成正比的光,用光电倍增管接收即可测得一氧化氮浓度,其原理如图 3 所示^[44]。

Maeda 等^[45]发现,在碱性溶液中,鲁米诺试剂可与一氧化氮反应产生荧光,由此可用计算一氧化氮的浓度。实验结果表明,对于 3.8 mg/L 和 5.5 $\mu\text{g/L}$ 一氧化氮的检测,鲁米诺试剂具有良好的选择性,相对标准偏差分别为 0.54% 和 4.6%。另外,吴婉娥等^[46]利用亚

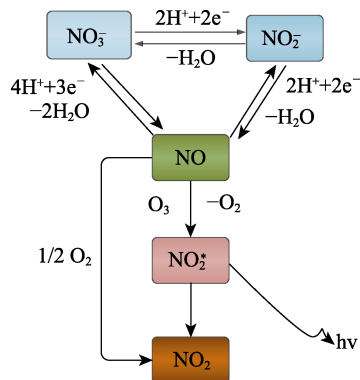


图 3 化学发光法的基本原理

Fig.3 Schematic diagram of chemiluminescence

硝酸根在酸性条件下对溴酸钾-酸性铬蓝 K 发光体系的增敏作用, 建立了一个流动注射化学发光检测二氧化氮的新方法。二氧化氮利用三乙醇胺溶液进行吸收, 同时探究了不同进样方式、速度以及浓度的影响。实验结果表明, 亚硝酸根浓度在 $6.0 \times 10^{-9} \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时有良好的线性关系, 检出限为 $8.5 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, 而且在测定过程中不需调节 pH 值, 反应快速, 灵敏度高, 是一种良好有效的检测方法。

化学发光是国家环保总局推荐的氮氧化物定量分析方法, 它具有测量精度高、响应时间短、线性范围宽、灵敏度高、稳定性可靠等优点^[47]。但是在总氮氧化物的测定时, 须先将其全部转换成一氧化氮, 这可能会导致二氧化氮测量值偏高。

2 二氧化氮的直接检测技术

2.1 差分光学吸收光谱法

差分光学吸收光谱法 (Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS) 是光谱方法的典型代表, 是近二十几年来逐渐发展起来的检测技术。差分光学吸收光谱基于气体分子的差分光学吸收特性, 消除光学系统的影响以及灰尘和背景气体对被测气体的干扰, 利用分子的窄吸收结构识别痕量气体及其吸收强度, 来对痕量气体的浓度进行测量。由于其优异的稳定性、高灵敏度、连续实时监测和可同时测量多组分等特性, 差分光学吸收光谱已经广泛应用于监测大气痕量气体, 如氮氧化物、二氧化硫和臭氧^[48-49]。根据使用的光源不同, DOAS 分为使用人工光源的主动 DOAS 和使用自然光源的被动 DOAS。

差分光学吸收光谱法的主要原理是基于 Lambert-Beer 吸收定律。当光束在通过待测气体介质时, 待测气体会对光束产生吸收作用, 而导致光束的强度发生变化。气体吸收的光量与气体浓度和光路直接相关, 由朗伯-比尔定律可得到:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp(-\sigma_f(\lambda) \times C \times L)$$

式中: I_0 和 I 分别为光束通过待测气体前后的光强; C 为待测气体的浓度; L 为光程的长度; $\sigma_f(\lambda)$ 为气体的差分吸收截面。故待测气体的浓度为:

$$C = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) / (\sigma_f(\lambda) \times L)$$

蔡小舒等^[50]利用 DOAS 技术对二氧化氮进行了检测, 结果表明, DOAS 法可以准确测量二氧化氮的浓度, 检测结果不受光源发光强度的变化和气体干扰物质等的影响, 抗干扰能力强, 可以实现非接触性测量和在线监测。由于差分光学吸收光谱法对亮度的要求比较高, 因此通常采用人工光源, 比如高压电弧氙灯等。然而, 这些光源效率低, 使用寿命相对较短, 同时需要几十千伏的高点火电压。因此, AL-JALAL

等^[51]开发了一种以白光发光二极管为光源, 基于主动 DOAS 探测二氧化氮气体的新装置。实验结果表明, 在总收集时间为 5 s 的情况下, 每米路径长度的检测限 0.4 mg/m^3 是一种经济有效的二氧化氮实时监测方法。邵理堂等^[52]研究了在不同温度下 DOAS 技术对于二氧化氮检测的影响, 结果表明, 温度对二氧化氮的吸收特性有较大影响, 宜在 $30 \sim 150 \text{ }^\circ\text{C}$ 内对二氧化氮进行测量。除此之外, 差分吸收光谱法在监测中易受到水汽和气溶胶影响。另外, 基于差分光学吸收光谱法而产生的差分吸收激光雷达^[53]也是二氧化氮检测的手段之一, 激光雷达能够连续、实时、快速地对大气污染物进行遥感监测, 其监测结果具有很高的时空分辨率, 并且可以得到气体浓度分布廓线。

2.2 激光诱导荧光法

检测激光照射样品后的荧光发射方法称为激光诱导荧光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF)^[54-58]。其原理为二氧化氮受到激光激发后, 先由基态跃迁至激发态, 而处于激发态的物质分子不稳定, 在返回基态的过程中, 以光电子的形式释放出能量, 即产生荧光。光电转换器吸收荧光后产生的光电流与二氧化氮浓度呈线性关系, 据此可以得到二氧化氮的浓度。

Matsumoto 等^[59]开发了一种基于激光诱导荧光的仪器, 用于测量二氧化氮, 并针对多种条件进行了优化。结果表明, 检测限为 94 mg/L 。激光诱导荧光法是一种选择性好、灵敏度高、响应速度快的二氧化氮直接检测方法, 目前已被广泛应用^[60]。

2.3 光腔衰荡光谱法

光腔衰荡光谱法 (Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS) 是利用光腔中光强度的衰减率来测量分析物浓度的方法^[61-62]。CRDS 技术的简化装置如图 4a 所示, 基本组成包括激光器、衰荡腔和光电探测器。其基本原理为激光进入光腔并形成稳定共振时, 腔内光强会因相长干涉迅速增强, 之后激光被迅速切断。激光在腔内来回反射可达上万次, 腔内光强因反射损耗不断减弱, 利用探测器可得到激光强度随时间减弱的衰荡信号, 如图 4b 所示。若光腔内存在吸收气体, 通过对衰荡时间的分析, 可以计算吸收气体的浓度^[63]。

陈剑等^[64]利用基于 405 nm 半导体激光的双腔光腔衰荡光谱系统, 检测空气中氮氧化物的含量, 得到了二氧化氮的具体浓度值, 二氧化氮的探测灵敏度可以达到 $0.09 \text{ } \mu\text{g/L}$, 并实现了对二氧化氮的长期监测。Wu Xingwei 等^[65]基于脉冲腔衰荡光谱技术的介电势垒放电 (DBD), 开发了一种高度敏感的二氧化氮原位诊断方法, 使用二氧化氮在 $508 \sim 509 \text{ nm}$ 光谱区域中的吸收带, 实现了 $17.5 \text{ } \mu\text{g/L}$ 的检测极限。光腔衰荡光谱法具有检测灵敏度高、系统信噪比高、不

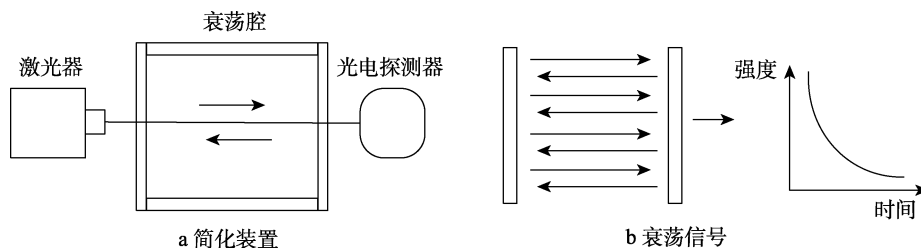


图4 光腔衰荡光谱装置

Fig.4 Schematic diagram of optical cavity ring-down spectrum device: a) simplified device; b) ring down signal

受激光强度起伏的影响、不需要费时的校准、免标定、超高分辨率、轻便、实时在线和方便操作等优点,被广泛用于多种大气成分及同位素的观测研究^[66-67]。

3 展望

随着工业的不断发展,各类燃料的使用量以及汽车尾气的排放量必然会越来越大,空气中二氧化氮排放已经成为一个严重的环境问题。因此,加强环境中二氧化氮的检测技术研究,进一步提高二氧化氮的检测水平,对于防止环境污染,保护人类健康安全有重

要意义。表2总结了目前二氧化氮检测技术的优缺点以及未来的研究方向。

当前空气中二氧化氮检测的发展总体趋势是定性与定量相结合,进一步降低检出限,缩短检测时间,提高检验的灵敏度、选择性和稳定性。对于检测设备来说,减小设备的体积和成本,增强便捷性和一体性,同时提高设备的性能指标,以适应特殊环境或紧急情况。随着纳米技术的不断发展,新型检测材料的研制,检测设备的开发以及新的简便、高效的二氧化氮检测方法的建立将是未来研究的重点。

表2 检测技术的优缺点和未来研究方向

Tab.2 Advantages and disadvantages and future research direction of detection techniques

检测技术	优缺点	未来研究方向
分光光度法	准确性高、稳定性好;试剂的保存以及其稳定性还有待提高	开发出新型稳定的显色剂
离子色谱法	操作步骤简单、选择性好;检测时间较长,无法进行实时监测和反馈	开发出便携式可现场检测的色谱仪器
传感器法	灵敏度高、选择性、稳定性好、可做长期被动检测二氧化氮;成本较高	提高传感器的性能指标,降低成本
荧光光谱法	检测限低、灵敏度高;无法进行实时监测	开发出新型的更有效的荧光探针
化学发光法	测量精度高、响应时间短、线性范围宽、灵敏度高;测量须先转换成一氧化氮,可能会导致二氧化氮测量值偏高	开发出新的发光试剂,使检测结果更加准确
差分光学吸收光谱法	稳定性好、灵敏度高、连续实时监测和可同时测量多组分;结果易受到水汽和气溶胶的影响	结合方法原理,开发出更便捷有效便捷的检测仪器,在保留原有检测特性的同时,可配合地基、车载、机载或卫星等载荷进行更广、更便捷地实时监测
激光诱导荧光法	选择性好、灵敏度高、响应速度快;维护费用昂贵	
光腔衰荡光谱法	灵敏度高、系统信噪比高、免标定、高分辨率、实时在线检测;设备费用昂贵	

参考文献:

- [1] LIU Jie, LI Shan, ZHANG Bo, et al. Ultrasensitive and Low Detection Limit of Nitrogen Dioxide Gas Sensor Based on Flower-Like ZnO Hierarchical Nanostructure Modified by Reduced Graphene Oxide[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 249: 715-724.
- [2] BUICK J B, LOWRY R C, MAGEE T R A. Pulmonary Aspects of Nitrogen Dioxide Toxicity[J]. Resources, Conservation and Recycling, 1999, 27(1-2): 89-97.
- [3] ST JOHN J C, CHAMEIDES W L, SAYLOR R. Role of Anthropogenic NO_x and VOC as Ozone Precursors: A Case Study from the SOS Nashville/Middle Tennessee Ozone Study[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103(D17): 22415-22423.
- [4] PENG Hui-fen, LI Fang, HUA Zhong-qiu, et al. Highly Sensitive and Selective Room-Temperature Nitrogen Dioxide Sensors Based on Porous Graphene[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 275: 78-85.
- [5] ZHANG Chao, WANG Jie, GENG Xin. Tungsten Oxide Coatings Deposited by Plasma Spray Using Powder and Solution Precursor for Detection of Nitrogen Dioxide Gas[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 668: 128-136.
- [6] 陈金合, 慕晶霞, 陈军, 等. 危险化学品目录汇编[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.

- CHEN Jin-he, MU Jing-xia, CHEN Jun, et al. Catalogue Compilation of Hazardous Chemicals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
- [7] 王晓东. 二氧化氮及其衍生物对肺和脑一般毒性的研究[D]. 太原: 山西大学, 2014.
- WANG Xiao-dong. Study of the Damage Effect of Nitrogen Dioxide and Its Derivatives on Lung and Brain[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2014.
- [8] 李宏艳. 二氧化氮与缺血性脑中风和血管性痴呆的相关性及其分子机制研究[D]. 太原: 山西大学, 2013.
- LI Hong-yan. NO₂ Inhalation Contributes to the Development and Progression of Ischemic Stroke and Vascular Dementia in Rat[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2013.
- [9] BOCHENKOV V E, SERGEEV G B. Preparation and Chemiresistive Properties of Nanostructured Materials[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 116(1-3): 245-254.
- [10] Balasubramanian N, Vijanthimala R. Spectrophotometric Determination of Nitrogen Dioxide after Fixing It as Nitrite[J]. S Gesamte Hyg Ihre Crenzgeb, 1987, 33(4): 212-213.
- [11] SUNITA S, GUPTA V K. Extractive Photometric Determination of Nitrite in Polluted Water in Ppm Level Using p-Nitroaniline and Guaiacol[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1984, 19(1): 11-18.
- [12] NAIR J, GUPTA V K. A Rapid Spectrophotometric Determination of Nitrogen Dioxide in Air Using a New Absorbing Reagent[J]. Atmospheric Environment, 1981, 15(1): 107-108.
- [13] FLAMERZ S, BASHIR W A. Spectrophotometric Determination of Nitrite in Waters[J]. The Analyst, 1981, 106(1259): 243.
- [14] 牟军, 马艳, 袁媛. 盐酸萘乙二胺法测定大气中氮氧化物影响因素分析[J]. 低碳世界, 2017(7): 18-19.
- (MOU/MU) J, MA Yan, YUAN Yuan. Analysis of Influencing Factors for the Determination of Nitrogen Oxides in the Atmosphere by Naphthalene Ethylenediamine Hydrochloride Method[J]. Low Carbon World, 2017(7): 18-19.
- [15] 胡秋霞. 浅议分光光度法测定空气中的二氧化氮[J]. 化工管理, 2017(10): 57-58.
- HU Qiu-xia. Discussion on Determination of Nitrogen Dioxide in the Air of Spectrophotometry[J]. Chemical Enterprise Management, 2017(10): 57-58.
- [16] 韩国萍, 戴永生. 盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气中二氧化氮浓度[J]. 环境与发展, 2018, 30(4): 127-128.
- HAN Guo-ping, DAI Yong-sheng. Spectrophotometric Determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere with Naphthylethylenediamine Hydrochloride[J]. Environment and Development, 2018, 30(4): 127-128.
- [17] 彭雷. 盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气中二氧化氮的浓度[J]. 化学工程师, 2011, 25(4): 31-32.
- PENG Lei. Method of Determining the Concentration of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere Using N(1-Naphthyl)-Ethylenediamine Dihydrochloride Spectrophotometric Method[J]. Chemical Engineer, 2011, 25(4): 31-32.
- [18] KAVEESHWAR R, AMLATHE S, GUPTA V K. An Efficient Absorbing System for Spectrophotometric Determination of Nitrogen Dioxide[J]. Atmospheric Environment Part A General Topics, 1992, 26(6): 1025-1027.
- [19] RAMAN V. Spectrophotometric Determination of Nitrogen Dioxide (Nitrite)[J]. Science of the Total Environment, 1990, 93: 301-306.
- [20] 朴春月, 王淑杰, 陈爱华. 空气中氧化氮的催化光度法测定[J]. 工业卫生与职业病, 1998, 24(2): 106-107.
- PIAO Chun-yue, WANG Shu-jie, CHEN Ai-hua. Catalytic Spectrophotometric Determination of Nitrogen Oxide in Air[J]. Industrial Health and Occupational Diseases, 1998, 24(2): 106-107.
- [21] 黎强科, 黄雨锬, 李振球, 等. 离子色谱法测定燃香燃烧后氮氧化物和二氧化硫的检测方法研究[J]. 山东化工, 2018, 47(21): 98-99.
- LI Qiang-ke, HUANG Yu-kun, LI Zhen-qiu, et al. The Detection Method Research of Nitrogen Oxides and Sulfur Dioxide Generated from Burning Incense with Ion Chromatography[J]. Shandong Chemical Industry, 2018, 47(21): 98-99.
- [22] HUANG Ying-ying, SHI Wen-jian, ZHANG Cai-hong, et al. Diazo-Coupling Spectrophotometric Determination of Nitrogen Oxides in the Air[J]. Atmospheric Pollution Research, 2016, 7(2): 333-338.
- [23] 孟成名, 孟正丽, 秦文华, 等. 工作场所测定空气中氮氧化物含量离子色谱法[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2019, 37(12): 932-935.
- MENG Cheng-ming, MENG Zheng-li, QIN Wen-hua, et al. Determination of Nitrogen Oxides in the Air of Workplace by Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Industrial Hygiene and Occupational Diseases, 2019, 37(12): 932-935.
- [24] 马韬. 固体吸附管采样-离子色谱法检测空气中二氧化氮含量[J]. 节能与环保, 2019(3): 70-71.
- MA Tao. Determination of Nitrogen Dioxide in Air by Solid Adsorption Tube Sampling-Ion Chromatography[J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2019(3): 70-71.
- [25] 刘德琴. 离子色谱法测定大气降水中的硫酸根和硝酸根离子[J]. 环境研究与监测, 2018, 31(4): 30-32.
- LIU De-qin. Determination of Sulfate and Nitrate Ions in Atmospheric Precipitation by Ion Chromatography[J]. Environmental Research and Monitoring, 2018, 31(4): 30-32.
- [26] 陈景周, 李樛, 黄少漫, 等. 高压离子色谱法快速测定饮用水中溴酸盐和亚硝酸盐[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 63-66.
- CHEN Jing-zhou, LI Liang, HUANG Shao-man, et al. Quickly Determination of Bromate and Nitrite in Drinking Water by High Pressure Ion Chromatography[J]. Food

- & Machinery, 2020, 36(7): 63-66.
- [27] 金梅, 陈琨, 李海英. 简析环境监测中离子色谱法的应用[J]. 环境研究与监测, 2020, 33(1): 57-59.
- JIN Mei, CHEN Kun, LI Hai-ying. Brief Analysis on the Application of Ion Chromatography in Environmental Monitoring[J]. Environmental Research and Monitoring, 2020, 33(1): 57-59.
- [28] GHASHGHAEI M, GHAMBARIAN M. Defect Engineering and Zinc Oxide Doping of Black Phosphorene for Nitrogen Dioxide Capture and Detection: Quantum-Chemical Calculations[J]. Applied Surface Science, 2020, 523: 146527.
- [29] YONG Yong-liang, SU Xiang-ying, CUI Hong-ling, et al. Two-Dimensional Tetragonal GaN as Potential Molecule Sensors for NO and NO₂ Detection: A First-Principle Study[J]. ACS Omega, 2017, 2(12): 8888-8895.
- [30] CHEN Ying, GAO Bo, ZHAO Jing-xiang, et al. Si-Doped Graphene: An Ideal Sensor for NO- or NO₂ Detection and Metal-Free Catalyst for N₂O-Reduction[J]. Journal of Molecular Modeling, 2012, 18(5): 2043-2054.
- [31] HOA L T, TIEN H N, LUAN V H, et al. Fabrication of a Novel 2D-Graphene/2D-NiO Nanosheet-Based Hybrid Nanostructure and Its Use in Highly Sensitive NO₂ Sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 185: 701-705.
- [32] NAGARAJAN V, CHANDIRAMOULI R. Adsorption of NO₂ Molecules on Armchair Phosphorene Nanosheet for Nano Sensor Applications—A First-Principles Study[J]. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 2017, 75: 365-374.
- [33] 杨斌, 文震. 气体传感器技术研究与应[J]. 科技中国, 2020(6): 12-17.
- YANG Bin, WEN Zhen. Research and Application of Gas Sensor Technology[J]. China Scitechnology Business, 2020(6): 12-17.
- [34] SHU J H, WIKLE H C, CHIN B A. Passive Chemiresistor Sensor Based on Iron (II) Phthalocyanine Thin Films for Monitoring of Nitrogen Dioxide[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 148(2): 498-503.
- [35] MESKATH S, URBAN G, HEINZE J. Nanophase Separated Amphiphilic Polymer Co-Networks as Efficient Matrices for Optical Sensors: Rapid and Sensitive Detection of NO₂[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 186: 367-373.
- [36] MANE A a, MOHOLKAR A V. Palladium (Pd) Sensitized Molybdenum Trioxide (MoO₃) Nanobelts for Nitrogen Dioxide (NO₂) Gas Detection[J]. Solid-State Electronics, 2018, 139: 21-30.
- [37] GRANT S A, SATCHER J H Jr, BETTENCOURT K. Development of Sol-Gel-Based Fiber Optic Nitrogen Dioxide Gas Sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, 69(1-2): 132-137.
- [38] SINGH P, SINGH M K, BEG Y R, et al. A Review on Spectroscopic Methods for Determination of Nitrite and Nitrate in Environmental Samples[J]. Talanta, 2019, 191: 364-381.
- [39] LIU Hong-ying, YANG Guo-hai, ABDEL-HALIM E S, et al. Highly Selective and Ultrasensitive Detection of Nitrite Based on Fluorescent Gold Nanoclusters[J]. Talanta, 2013, 104: 135-139.
- [40] LIU Qing-hao, YAN Xi-long, GUO Jin-chun, et al. Spectrofluorimetric Determination of Trace Nitrite with a Novel Fluorescent Probe[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009, 73(5): 789-793.
- [41] GAO Feng, ZHANG Li, WANG Lun, et al. Ultrasensitive and Selective Determination of Trace Amounts of Nitrite Ion with a Novel Fluorescence Probe Mono[6-N(2-Carboxy-Phenyl)]-β-Cyclodextrin[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 533(1): 25-29.
- [42] CHEN Tian, TONG Ai-jun, ZHOU Yan-mei. 2-Amino-5, 7-Dimethyl-1,8-Naphthyridine as a Fluorescent Reagent for the Determination of Nitrite[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 66(3): 586-589.
- [43] GEORGESCU-STATE R, VAN STADEN J F, POPESCU-MANDOC L R. Fluorimetric Determination of Nitrite in Water Using a Novel Fluorescent Dye[J]. Microchemical Journal, 2018, 137: 418-421.
- [44] 陈代胜, 张莉君, 鲍建国. 化学发光法和 DOAS 测定 NO_x 的对比研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 50-52.
- CHEN Dai-sheng, ZHANG Li-jun, BAO Jian-guo. Comparative Study on Using Chemiluminescence and DOAS to Determine Nitric Oxides in Environment[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 30(9): 50-52.
- [45] MAEDA Y, AOKI K, MUNEMORI M. Chemiluminescence Method for the Determination of Nitrogen Dioxide[J]. Analytical Chemistry, 1980, 52(2): 307-311.
- [46] 吴婉娥, 杜勇, 王天生, 等. 化学发光法检测空气中 NO₂ 研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(10): 133-136.
- WU Wan-e, DU Yong, WANG Tian-sheng, et al. Determination of NO₂ in Air by Chemiluminescence Detection[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(10): 133-136.
- [47] 吴方堃, 刘全, 王跃思, 等. 不同原理分析仪观测大气中氮氧化物对比研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(4): 865-869.
- WU Fang-kun, LIU Quan, WANG Yue-si, et al. A Comparison Research on Observation of Ambient NO_x by Different Principle Analyzers[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(4): 865-869.
- [48] 孙利群, 陈克新, 杨怀栋, 等. 基于差分吸收光谱法的大气痕量气体在线检测技术[J]. 应用光学, 2012, 33(1): 115-119.
- SUN Li-qun, CHEN Ke-xin, YANG Huai-dong, et al. On-Line Monitoring Technique for Trace Gases in Atmosphere Based on Differential Optical Absorption Spec-

- troscopy[J]. *Journal of Applied Optics*, 2012, 33(1): 115-119.
- [49] WU Bao-qun, LU Ying, HAO Cong-jing, et al. A Photonic Crystal Fiber Sensor Based on Differential Optical Absorption Spectroscopy for Mixed Gases Detection[J]. *Optik*, 2014, 125(12): 2909-2911.
- [50] 蔡小舒, 李树荣, 付敬业, 等. 差分吸收光谱法监测 NO_2 浓度技术研究[J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(2): 351-353.
- CAI Xiao-shu, LI Shu-rong, FU Jing-ye, et al. Study on Measuring Concentration of NO_2 with Doas Method[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2003, 24(2): 351-353.
- [51] AL-JALAL AA, AL-BASHEER W, GASMI K, et al. Measurement of Low Concentrations of NO_2 Gas by Differential Optical Absorption Spectroscopy Method[J]. *Measurement*, 2019, 146: 613-617.
- [52] 邵理堂, 汤光华, 许传龙, 等. 温度对 NO_2 差分吸收光谱特性影响的实验研究[J]. *热能动力工程*, 2008, 23(4): 404-407, 444.
- SHAO Li-tang, TANG Guang-hua, XU Chuan-long, et al. Experimental Study of the Influence of Temperatures on NO_2 Differential Absorption Spectrum Characteristics[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2008, 23(4): 404-407, 444.
- [53] 刘琳琳. 差分吸收激光雷达观测淮南大气 SO_2 和 NO_2 浓度时空分布实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- LIU Lin-lin. Experimental Study on Spatial and Temporal Distribution of Atmospheric SO_2 and NO_2 Concentrations in Huainan by Differential Absorption Lidar[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [54] FONG C, BRUNE W H. A Laser Induced Fluorescence Instrument for Measuring Tropospheric NO_2 [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1997, 68(11): 4253-4262.
- [55] THORNTON J A, WOOLDRIDGE P J, COHEN R C. Atmospheric NO_2 : In Situ Laser-Induced Fluorescence Detection at Parts Per Trillion Mixing Ratios[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(3): 528-539.
- [56] MATSUMOTO J, KAJII Y. Improved Analyzer for Nitrogen Dioxide by Laser-Induced Fluorescence Technique[J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(34): 4847-4851.
- [57] SIMEONSSON J B, ELWOOD S A, NIEBES M, et al. Trace Detection of NO and NO_2 by Photoionization and Laser Induced Fluorescence Techniques[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 397(1-3): 33-41.
- [58] 张丽新, 尚丽平, 何俊, 等. 基于激光诱导荧光技术的 NO_2 检测系统[J]. *分析仪器*, 2011(1): 20-23.
- ZHANG Li-xin, SHANG Li-ping, HE Jun, et al. Anthracene Detection System Based on Laser Induced Fluorescence Technique[J]. *Analytical Instrumentation*, 2011(1): 20-23.
- [59] MATSUMOTO J, HIROKAWA J, AKIMOTO H, et al. Direct Measurement of NO_2 in the Marine Atmosphere by Laser-Induced Fluorescence Technique[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(16): 2803-2814.
- [60] GEORGE L A, O'BRIEN R J. Prototype FAGE Determination of NO_2 [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1991, 12(3): 195-209.
- [61] STACEWICZ T, WOJTAS J, BIELECKI Z, et al. Cavity Ring down Spectroscopy: Detection of Trace Amounts of Substance[J]. *Opto-Electronics Review*, 2012, 20(1): 53-60.
- [62] CASTELLANOS P, LUKE W T, KELLEY P, et al. Modification of a Commercial Cavity Ring-down Spectroscopy NO_2 Detector for Enhanced Sensitivity[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, 80(11): 113107.
- [63] 曹珂, 张桂春, 郭瑞民, 等. 基于光腔衰荡光谱的气体成份量测量技术[J]. *计量技术*, 2017(8): 7-11.
- CAO Ke, ZHANG Gui-chun, GUO Rui-min, et al. Measurement Technique of Gas Composition Based on Cavity Ring-down Spectroscopy[J]. *Measurement Technique*, 2017(8): 7-11.
- [64] 陈剑. 光腔衰荡光谱方法探测大气中氮氧化物[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- CHEN Jian. Detection of Atmospheric NO_x by Cavity Ring-down Spectroscopy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [65] WU Xing-wei, LI Cong, ZHANG Chen-fei, et al. High-Sensitivity In-Situ Diagnosis of NO_2 Production and Removal in DBD Using Cavity Ring-down Spectroscopy[J]. *Plasma Science and Technology*, 2014, 16(2): 142-148.
- [66] 宋绍漫, 颜昌翔. 基于光腔衰荡光谱技术的痕量甲烷检测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(7): 2023-2028.
- SONG Shao-man, YAN Chang-xiang. Trace Methane Detection Based on Cavity Ring-down Spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(7): 2023-2028.
- [67] 董贺伟, 郭瑞民, 崔文超, 等. 基于折叠腔的光腔衰荡光谱技术研究[J]. *中国激光*, 2020, 47(3): 0311001.
- DONG He-wei, GUO Rui-min, CUI Wen-chao, et al. Cavity Ring-down Spectroscopy Based on Folded Cavity[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(3): 0311001.