

用光声法测量某些气体的吸收系数

明长江 李振祥 王连杰 刘跃田 陈传文

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘要——本文报道一种简单易行的测试吸收系数的新方法; 首次用光声法测试了丙烯的吸收系数; 对氨的吸收系数测试提出了作者自己的见解。

一、引言

随着激光技术的发展, 激光在空气污染检测^[1]中的重要作用正日益显示出来, 标志之一就是激光发射波长内用激光来测量气体的吸收系数。

本实验采用了与国外同行如 N. Konjevic^[9] 等人不同的方法, 即用连续扫描的 CO₂ 激光器做光源, 在 CO₂ 激光发射波长内测量了乙烯、氨和丙烯等气体的吸收系数, 并用自制的光声池对所研究的气体浓度的最小检测能力进行了估算。实验结果表明, 利用自制的 CO₂ 激光光声光谱仪检测气体的灵敏度为 50 ppb。由此, CO₂ 激光光声光谱仪将成为 9~11 μm 波段内一种新型的有效分析和研究工具。

二、测试方法

1. 理论。用光声技术测定气体的吸收系数是根据在调制辐照下引起气体吸收的光声效应^[8], 用放在光声池中灵敏的微音器来检测压力, 得到的光声信号 A 与气体吸收的能量 I 成正比, 对于微量的气体浓度 c , 考虑到分压与浓度的线性关系, 得到的光声信号 A 由下式给出:

$$A = K \alpha_{\lambda} c I \quad (1)$$

式中 I 为入射辐照能量, α_{λ} 为指定波长下的吸收系数, K 对固定系数是个特定的常数。因此, 对于标定好的系统(光声池), A/I 正比于 $\alpha_{\lambda} c$, 此即利用光声技术测量气体吸收系数的理论依据。

2. 常数 K 。为了标定常数 K , 我们选择了其他作者^{[9][3][10]} 测量的乙烯在 CO₂ 激光器的 00°1-10°0 跃迁 $P(14)$ 线(波长为 10.532 μm)的吸收系数平均值为标准。我们采用的平均值是 $\alpha = 31.41 (\text{atm} \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

3. 功率。我们不是在激光功率恒定为 1 W 时测量所有的吸收系数的, 而是在激光器每条单线的真实稳定功率下 (300 mW ~ 3.5 W) 测定的, 然后将测定的数值分别进行校准,

本文 1982 年 8 月 3 日收到。

换算为单位功率下的数值。因此,未知气体的吸收系数 $\alpha_{\text{未知}}$ 由下式导出:

$$\frac{A_{\text{未知}}}{A_{\text{乙烯}}} = \frac{K\alpha_{\text{未知}}CI}{K\alpha_{\text{乙烯}}(P_{14})CI} \quad (2)$$

式中 $A_{\text{未知}}$ 及 $A_{\text{乙烯}}$ 分别是光声池中未知气体吸收系数的光声信号幅度及乙烯吸收系数的光声信号幅度。

4. 仪器及试样。 本实验是在自制的 CO_2 激光光声光谱仪上进行的,有关光声池的结构和实验程序见仪器研制报告^[1]。标准气样的配制如下:在真空中将待测气体用注射器注入标定好的瓶中(液体在真空下挥发),然后用新鲜空气稀释到常压后使用。使用试剂的规格及来源是:乙烯和丙烯,99.6%,由本所第十四室提供;氨,特纯,为北京化工厂产品。

5. 方法。 分别采用单光路法(单池吸收,人为地扣除本底信号)和差动法(双池吸收法, A池信号减 B池信号,自动消除本底信号)进行。光声池中采用空气作为填充气体,测试前,先测定本底信号,然后用已知浓度(50 ppb-50 ppm)乙烯注入光声池中,到光声池中的气压稳定到一个大气压(温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$)时开机进行测试,对乙烯标定完后,再对样品进行测试。每次测试重复三次。

三、结果与分析

首先我们仔细地测定了 CO_2 激光器的功率发射谱,如图1所示;并在 CO_2 激光器 $00^{\circ}1-10^{\circ}0$ 跃迁 $P(20)$ 线测出光声信号与物质浓度的线性关系,如图2所示。

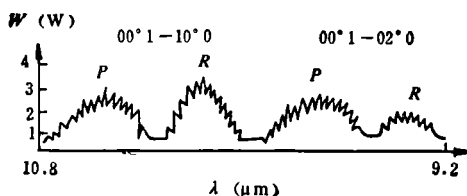


图1 连续波 CO_2 激光器的功率发射谱

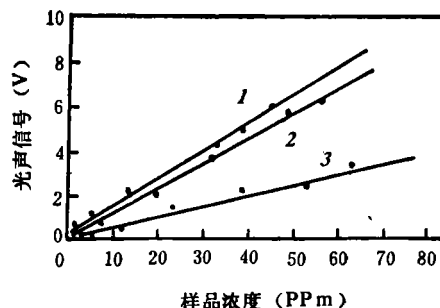


图2 样品浓度与光声信号关系

1—乙烯; 2—丙烯; 3—氨($\lambda=10.591 \mu\text{m}$)

因为系统的标定是用乙烯进行的,在 $\text{CO}_2 P(14)$ 线波长下 $\alpha_{\text{乙烯}}$ 是已知的,我们的数据精度在 $\pm 10\%$ 以内,不好的数据,精度小于 $\pm 20\%$ 。然而,和对乙烯及其它物质所得到的结果相比,当吸收系数小于 $1(\text{atm}\cdot\text{cm})^{-1}$ 时,我们的结果看来精度在 $\pm 10\sim 15\%$,测定的重复性在 $\pm 2\sim 5\%$ 。测试结果列于表1与表2中。

根据我们的测试结果,可以认为,

1. 我们采用光声法首次测定了丙烯的吸收系数。迄今为止,尚未见到有关丙烯吸收系数的报道。

2. 关于氨的吸收系数测定虽有很多报道^[2,7,9~10],但是对 $00^{\circ}1-02^{\circ}0$ 跃迁 P 分支的强吸收线有很多争议,我们通过反复测试确认 $P(20)$ 为强吸收线;在 $00^{\circ}1-02^{\circ}0$ 跃迁的 R 分支中,某些作者没有给出 $R(30)$ 的吸收系数或确定为弱吸收线,我们的测试结果确定为强吸收线。

表1 各种气体的吸收系数 (00°1-02°0 跃迁)

波 长		乙 烯	氮	丙 烯	波 长		乙 烯	氮	丙 烯
<i>R</i> (μm)		[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹	<i>P</i> (μm)		[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹
36	9.129	—	0.18	—	6	9.443	0.40	—	—
34	9.201	—	0.03	0.32	8	9.458	0.26	0.55	0.24
32	9.210	—	0.36	0.16	10	9.473	0.11	0.52	0.33
30	9.220	—	47.6	0.46	12	9.488	0.19	0.90	0.17
28	9.230	0.09	0.22	0.20	14	9.504	0.16	0.51	0.28
26	9.240	0.12	0.14	0.31	16	9.522	0.38	0.48	0.30
24	9.250	0.14	0.11	0.11	18	9.536	0.22	0.43	0.26
22	9.261	0.15	0.16	0.08	20	9.553	0.43	2.91	0.12
20	9.271	0.15	0.12	0.04	22	9.570	0.17	0.65	0.86
18	9.283	0.27	0.14	0.03	24	9.586	0.07	0.78	0.26
16	9.294	0.14	10.40	0.18	26	9.604	0.15	0.38	0.41
14	9.305	0.14	0.67	0.43	28	9.621	0.48	0.30	0.49
12	9.317	0.15	0.37	0.17	30	9.640	0.34	0.49	0.17
10	9.329	0.34	0.14	0.50	32	9.658	1.38	0.68	0.32
8	9.342	0.13	2.10	0.10	34	9.676	0.49	4.32	0.12
6	9.354	—	—	0.52	36	9.695	0.53	0.80	0.55

表2 各种气体的吸收系数 (00°1-10°0 跃迁)

波 长		乙 烯	氮	丙 烯	波 长		乙 烯	氮	丙 烯
<i>R</i> (μm)		[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹	<i>P</i> (μm)		[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹	[atm·cm] ⁻¹
38	10.136	—	—	—	6	10.453	—	—	—
36	10.147	4.20	0.15	1.36	8	10.476	—	—	1.60
34	10.158	0.70	0.02	0.85	10	10.494	3.28	0.13	1.72
32	10.170	1.01	0.13	0.90	12	10.513	4.44	0.40	1.73
30	10.182	0.68	0.02	1.19	14	10.532	31.41	0.56	2.04
28	10.194	2.27	0.10	0.91	16	10.551	5.56	0.34	1.94
26	10.207	2.13	0.02	0.94	18	10.571	3.40	0.15	2.30
24	10.220	4.41	0.08	0.96	20	10.591	2.22	0.02	1.67
22	10.233	3.01	0.07	1.04	22	10.611	1.56	0.16	1.80
20	10.247	1.60	0.06	0.83	24	10.632	2.51	0.10	1.97
18	10.260	1.02	0.16	0.93	26	10.653	2.20	0.32	1.55
16	10.274	1.30	0.14	0.85	28	10.674	1.23	0.31	2.32
14	10.289	1.76	7.80	0.95	30	10.696	1.10	0.63	2.42
12	10.303	2.13	0.06	1.02	32	10.718	0.89	15.62	2.24
10	10.318	1.78	0.58	0.97	34	10.741	—	13.44	2.57
8	10.334	1.37	28.50	1.42	36	10.763	—	—	—
6	10.349	—	—	—	38	—	—	—	—

3. 采用差动式光声池消除本底信号是我们在激光光声技术中的一项创举。国外都是采用单池抽真空法,在实际应用中有很多不便之处。

4. 我们曾以乙烯为例,对各种浓度的试样反复进行测试,确定检测灵敏度为 50 ppb。

5. 由于光声池要用已知吸收系数的气体进行标定,吸收系数的测量是相对的,会引起一定的误差。

参 考 文 献

- [1] Hinkley E. D. (Ed), *Laser Monitoring of the Atmosphere*, Springer-Verlag, Berlin (1976).
- [2] Konjevic N. and Jovicevic S., *Spectrosc. Lett.*, **12**(1979).
- [3] Schnell W. and Fisher G., *Appl. Opt.*, **14** (1975), 2058.
- [4] Menzies R. I. et al., *Appl. Opt.*, **15** (1976), 2035.
- [5] Bruce C. W. et al., *Appl. Opt.*, **15** (1976), 1970.
- [6] Schnell W. and Fisher G., *Optics Lett.*, **2** (1978), 67.
- [7] Brewer R. J. et al., *Appl. Opt.*, **17** (1978), 3746.
- [8] 明长江等, 国外化学(第四集), (1980).
- [9] Patty R. R. et al., *Appl. Opt.*, **13** (1974), 2850.
- [10] Mayer A. et al., *Appl. Opt.*, **17** (1978) 1 391.
- [11] 陈传文等, 激光, **4** (1981), 8:54.

OPTOACOUSTIC METHOD AND THE MEASUREMENT OF GAS ABSORPTION COEFFICIENT

MING CHANGJANG, LI ZHENXIANG, WANG LIANJIE,
LIU YAOTIAN, CHEN CHUANWEN
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, a method for measuring gas absorption coefficient, which is simple and easy to operate, is reported. The absorption coefficient of C_3H_6 is measured by the optoacoustic method for the first time. New results in the measurement of NH_3 absorption coefficient are discussed.