

激光光声装置的建立及其对某些气体的分析

陈传文 明长江 刘耀田
王连杰 李振祥 徐俊

(中国科学院长春应用化学研究所)

A laser photoacoustic device and its applications in the analysis of some gases

Chen Chuanwen Ming Changjiang Liu Yaotian
Wang Lianjie Li Zhenxiang Xu Jun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

A CO₂ laser photoacoustic spectrometer has been designed and established. It has been used to determine ethylene, propylene, ethylene trichloride, 1,3-butadiene and unsymdimethyl hydrazine, the concentration range is 1-200 ppm. This method is quite simple, sensitive and fast.

固体样品的光声效应于1880年为Bell^[1~2]首先发现。接着Tyndall和Rontgen^[2~3]发现了气体样品的光声效应。但长期以来由于缺少高强度的单色光源和灵敏度较高的微音器等电子器件,光声效应的应用仅限于气体分析。近来随着激光技术、电子技术和光谱技术的发展,光声效应的应用已成为一种较先进的光谱技术——光声光谱。

L. B. Kreuzer等^[4]证实了利用灵敏的微音器及激光器可以极大地提高光声效应的灵敏度,并可检测极低浓度的污染气体。因此,利用激光光声技术检测污染气体和燃爆气体方法简单,灵敏度较高^[5~7]。我们利用国

产激光器、驻极体微音器和锁定放大器,建立了激光光声装置,利用这个装置对乙烯、丙烯、三氯乙烯、1,3-丁二烯及偏二甲肼等气体进行了检测,并对光声池、光源等因素的影响做了初步分析。

一、原理及装置

当一束经切光器以音频速率调制后的光照射到密闭池中的气体样品时,样品分子吸收了光能被激发到某个能级,再经过无辐射跃迁把能量转换为气体分子的热运动,引起池内温度按调制频率做周期性的升降,同时

收稿日期:1979年2月19日。

压力做相应的胀缩。装在光声池壁上的微音器便接收了压力信号(即光声信号),再经过锁定放大后检出埋在噪声中的有用信号。通过检测声信号的幅度便可测定气体样品的浓度。

通常,样品分子对红外辐射的吸收,其吸收功率 $P_{\text{吸收}}$ 可由比尔(Berr)定律给出:

$$P_{\text{吸收}} = P_{\text{入射}} [1 - \exp(-2.3\epsilon c l)] \quad (1)$$

其中: $P_{\text{吸收}}$ ——波长为 λ 时的吸收功率

$P_{\text{入射}}$ ——波长为 λ 时的入射辐照功率

ϵ ——样品的克分子吸收率

c ——样品分子的浓度

l ——通过介质的光程

光声信号($P_{\text{信号}}$)等于 $P_{\text{吸收}}$ 乘以无辐射过程吸收功率的有效转换系数 β , 即:

$$P_{\text{信号}} = P_{\text{入射}} [1 - \exp(-2.3\epsilon c l)] \beta \quad (2)$$

对于低浓度条件,吸收功率很小,其级数展开式的高次项可以忽略,即:

$$e^{-2.3\epsilon c l} \approx 1 - 2.3\epsilon c l$$

则

$$P_{\text{信号}} = P_{\text{入射}} [1 - (1 - 2.3\epsilon c l)] \beta = P_{\text{入射}} (2.3\epsilon c l) \beta \quad (3)$$

由(3)式可以清楚地看出,当入射光 $P_{\text{入射}}$ 固定,且样品的克分子吸收率 ϵ 及光程 l 也是常数时,光声信号与样品分子的浓度成正比。这就是用光声技术检测气体浓度的理论根据。

实验装置如图1所示。(1)光源采用非调谐的春城II型 CO_2 激光器,输出功率16瓦,主要发射线为10.6微米。(2)光声池的设计与安装要考虑下列因素:(a)与外界噪音隔绝;(b)光束与池壁、窗口及微音器相互作用时来自外界的光声信号应最小;(c)池壁应光滑,有足够的厚度,径向尺寸要小;(d)微音器的位置要合适,使之产生最大的光声信号;(e)窗口材料对光的透射率要高。通过试验考查我们初步确定用硬质玻璃加工光声池,两端粘上 ZnS 或 Ge 红外窗口并通水

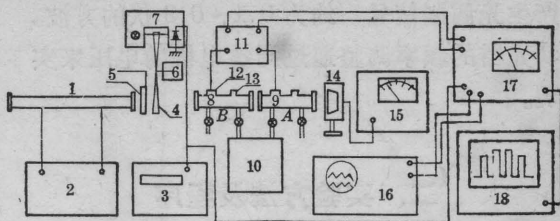


图1 光声装置示意图

- 1— CO_2 激光器; 2—激光器电源; 3—数字频率计;
4—切光器; 5—激光挡板; 6—切光器电机; 7—参考信号发生器; 8—气体光声池B; 9—气体光声池A;
10—抽气泵; 11—光声信号衰减器; 12—驻极体微音器; 13—进样塞; 14—功率计探头; 15—功率计;
16—双线示波器; 17—锁定放大器; 18—记录仪

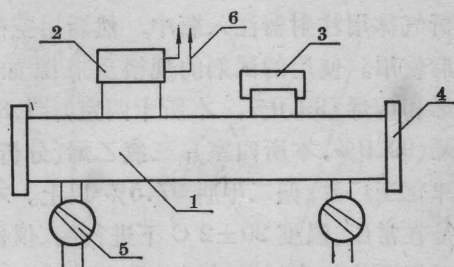


图2 光声池结构示意图

- 1—样品室; 2—驻极体微音器; 3—进样塞; 4—透红外线窗口; 5—活塞; 6—光声信号引线

冷却。光声池中部安有驻极体微音器(南京CRZ-2-1型)。微音器的对面设有进样活塞。光声池的结构如图2所示。(3)驻极体微音器直径为15.5毫米。微音器气体室壁上打了许多距离很近的小孔。上面放置驻极体薄膜,灵敏度优于0.3毫伏/微巴。(4)锁定放大器(南京FS-J1型)。由微音器引出的声电信号包含较强的噪声本底,采用锁定放大器,将来自切光器的参考信号与光声信号进行锁定放大能较好地抑制噪声信号,提高了对光声信号的放大倍数。放大器输出信号可以用表头指示或输入到 $x-y$ 记录仪记录。(5)监测仪器,用数字频率计监测切光器频率,为调整锁定放大器参考通道频率及主放通道频率提供频率依据;用双线示波器来观察由锁定放大器输出的参考通道波形及主放信号通道波形;功率计监测通过光声池未被吸收的激光强度。(6)参考信号发生器,由一个6.3伏小灯泡及硅光电池组成,当切光器转动时,它

产生光调制信号, 约为 0.1~0.3 伏的方波。切光器的频率调整通过调整电机的电压来实现。

二、实验方法及程序

本实验采用单光路法(单吸收池)和差动法(即双池吸收法, A 池信号减 B 池信号, 消除本底)对某些气体进行了检测。

标准气样的配制, 将标定好的气瓶用抽真空的方法反复用空气洗净。在真空下将待分析气体用注射器注入瓶中, 然后用空气稀释后使用。使用的试剂的规格及来源如下: 乙烯和丙烯 (99.9%, 本所十四室); 1,3-丁二烯 (99.9%, 本所四室); 三氯乙烯(分析纯, 天津化工厂); 偏二甲胍 97.5% 以上。本实验是在常压、温度 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 下进行的。仪器开启后需预热稳定一段时间, 约 20 分钟左右, 才进行实验。

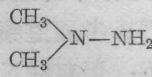

实验时首先用气泵将光声池用空气洗净, 打开激光器挡板。调整主放信号(光声信号)频率与参考信号频率相同, 并用示波器观

看波形, 其幅度最大时, 锁定放大器输出电压表读数即为池子的本底值。挡上激光器挡板, 用微量注射器取配制的气样注入池中, 再开启激光器挡板, 让调制激光束照射池中气样。打开锁定放大器输入开关, 此时锁定放大器输出电压表的数值即为气样加光声池本底的数值, 此值减去本底值即为气样产生的光声信号。单次测定时间约为 1~2 分钟。每次测定重复 2~3 次。每次测定完成后需用空气洗净光声池, 并测定本底数值。

三、结果和讨论

我们在上述自制激光光声装置上对乙烯、丙烯、三氯乙烯、1,3-丁二烯、偏二甲胍、苯和甲醇等气体进行了检测, 结果如表 1 及图 3 所示。由表 1 及图 3 可以看出该装置对乙烯、丙烯、三氯乙烯、1,3-丁二烯及偏二甲胍等气体可以从几个 ppm 一直检测到几百个 ppm, 气体浓度与光声信号的线性关系很好。这说明对上述气体或类似的在此红外范围有吸收的气体可以进行快速的定量检测。

表 1 利用激光光声装置对某些气体检测的数据表

气体名称	分子结构式	分子量	吸收波长(微米)	检测浓度(ppm)	切光频率	实验条件
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28	10.53	1.4~134	33	单光路前放×10 主放 100 微伏
丙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	42.1	10.0~11.0	4~68	33	单光路前放×10 主放 100 微伏
三氯乙烯	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	131.4	10.59	3.4~35	30	单光路前放×10 主放 300 微伏
1,3-丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	54.1	9.6~11.0	6~240	33	差动法前放×10 主放 100 微伏
偏二甲胍		60.1	10.50	8~80	32	差动法前放×10 主放 300 微伏
苯		78	9.64	不能检测	32	差动法前放×10 主放 300 微伏
甲 醇	CH_3OH	32	9.67	不能检测	32	差动法前放×10 主放 300 微伏

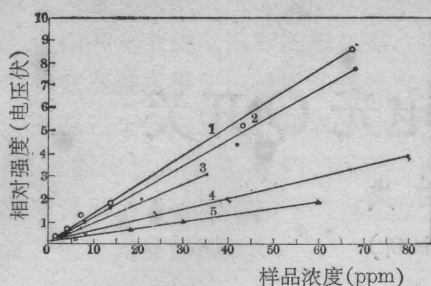


图3 样品浓度与光声信号的关系

1—乙烯; 2—丙烯; 3—三氯乙烯;
4—偏二甲胍; 5—1,3丁二烯

而对苯和甲醇等气体, 即使浓度加大到几百个 ppm 也没有信号。

曾以乙烯气体为例做了如下实验: (a) 进样浓度为 1.4 ppm 时, 可读出重复稳定的数值; 当进样量为 0.05 ppm 时, 增加前置放大倍数, 锁定放大器表头指示波动较大, 读不出稳定数值; (b) 进样浓度为 13.4 ppm 时, 重复实验 10 次, 可读出重复稳定的数值; (c) 进样浓度为 67 ppm 重复 7 次, 可读出重复稳定的数值。通过对试验结果分析表明: 本装置的灵敏度为 1 ppm。当试样的浓度为 1 ppm 左右时, 最大偏差为 $\pm 20\%$, 平均偏差 $\pm 5\%$ 。当试样浓度为 50 ppm 左右时, 最大偏差为 $\pm 10\%$, 平均偏差为 $\pm 2\%$ 。

根据我们的试验结果, 对下列问题做初步分析。

(1) 光声池的影响: 光声池是本装置的核心部分。Aamodt 等人^[8]指出, 光声池的尺寸应尽可能的小, 因光声信号随光声池体积增加而减小。我们设计了几种光声池, 通过试验确定了长度为 15.5 厘米, 直径为 20 毫米的光声池。微音器与外界要采取隔音措施。窗口材料用 ZnS 较 Ge 为好。

(2) 光源的影响: 本实验中采用国产春城 II 型非调谐 CO₂ 激光器为光源。用红外光栅光谱仪测定其波长表明, 其主要发射线为 10.6 微米。未发现其他吸收线。气体分析的结果也表明只有在 10.6 微米有吸收的气

体才能被测出, 其他在此无吸收线的气体如苯及甲醇等都不能被检测。由于激光器输出功率的稳定性较差, 波动范围在 5~10%, 这是本装置产生误差的主要原因之一。

(3) 频率及温度的影响: 由于市电频率不稳, 切光器的频率也有变化, 驻极体微音器也受环境影响, 在实验中均应加以控制。

(4) 填充气的影响: E. E. Eaton 等人^[9]指出用惰性气体或空气作为光声池的填充气体, 对光声信号影响不大。我们曾用氩气代替空气做填充气, 也未发现明显的影响。所以在我们的实验中均以空气为填充气。

(5) 外界噪声的影响: 尽管使用了锁定放大器, 但外界的较强噪声仍会对光声信号产生影响, 必须保证工作环境的安静。

四、结 论

(1) 在常温常压下采用自制激光光声装置可以快速测定乙烯、丙烯、三氯乙烯、1, 3-丁二烯、偏二甲胍及任何在 10.6 微米有吸收的气体。

(2) 被测气体光声信号的强度与气体浓度之间的关系完全符合光声信号的理论公式。

(3) 只有对激光发射线有吸收的气体才能产生光声信号, 因此可以用气体的光声信号来间接测定激光器发射线的波长。

参 考 文 献

- [1] A. Rosenzweig; *Phys. Today*, **28**, 23 (1975).
- [2] A. Rosenzweig; *Anal. Chem.*, **47**, 592A (1975).
- [3] M. J. Adams et al.; *Analyst*, **101**, 553(1975).
- [4] L. B. Kreuzer, C. K. N. Patel; *Science*, **173**, 45 (1971).
- [5] 横山友; 化学の领域, **31**, No. 11(1977).
- [6] R. A. Crane; *Appl. Opt.*, **17**, No.13(1978).
- [7] 鹭尾邦彦分光研究, **27**, No. 2(1978).
- [8] L. C. Aamodt et al.; *J. Appl. Phys.*, **48**, No. 3(1977).
- [9] H. E. Eaton et al.; *Analyst*, **102**, No. 1216(1977 July).