

# 气体的激光光声光谱及其应用

陈传文 明长江 刘耀田 徐俊 马莹 李振祥 王连杰

(中国科学院长春应用化学研究所)

牛振亚

(中国科学院长春光机所)

**提要:** 我们建立起一个用光栅调谐的、CO<sub>2</sub> 激光器作光源的激光光声光谱装置。在 CO<sub>2</sub> 发射波长范围内测定了乙烯、丁二烯、三氯乙烯、苯、氨、甲醇和偏二甲胍等气体的吸收谱图。

## Laser opto-acoustic spectroscopy of gases and its applications

*Chen Chuanwen, Ming Changjiang, Liu Yaotian, Xu Jun*

*Ma Ying, Li Zhenxiang, Wang Lianjie*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

*Niu Zhenya*

(Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

**Abstract:** An opto-acoustic spectrometer tuned by a grating and with CO<sub>2</sub> laser as light source has been established. The spectrometer was used to measure the absorption spectra of ethylene, butadiene, trichloroethylene, benzene, ammonia, methanol and *N, N*-dimethyl hydrazine at the tunable CO<sub>2</sub> laser emission wavelengths.

## 一、引言

光声光谱是近年来人们普遍感兴趣的一种光谱技术。虽然光声效应早在 1800 年就被 Bell<sup>[1]</sup> 首先发现,但是光声技术作为光谱工具的可能性,只是在最近才被认识到。

现在,利用这种光谱技术测定大气中的气态污染物,达到了非常高的灵敏度(pp6 级)<sup>[2~4]</sup>。这项技术也用于有关能级跃迁过程的研究<sup>[5]</sup>,光声光谱已成为激光光谱的重要

内容之一。

我们用可调谐二氧化碳激光器、驻极体微音器和锁定放大器,建立了气体激光光声光谱装置,同时开展了对乙烯、丁二烯、三氯乙烯、苯、氨、甲醇、偏二甲胍等气体检测分析,其结果与文献报导的有关数据较为吻合。

## 二、原理与实验装置

光声光谱主要基于气体的光声效应。一

收稿日期: 1979 年 10 月 17 日。

束调制的单色光照射密闭的光声池，池中气体分子如果吸收了这一波长的光能，则将被激发到某个能级，再经过无辐射跃迁把能量转换为气体分子的热运动，使气体分子的平均动能增加。池内的气体温度也将按入射光的调制频率作周期波动，气压也将周期性变化，安装于池壁的微音器便接收此信号（即声信号），再通过锁定放大器检测出埋在噪声中的有用光声信号，然后将光声信号的幅度作为入射激光波长的函数加以记录处理，即可得到激光光声谱图。

实验装置主要有三部分：

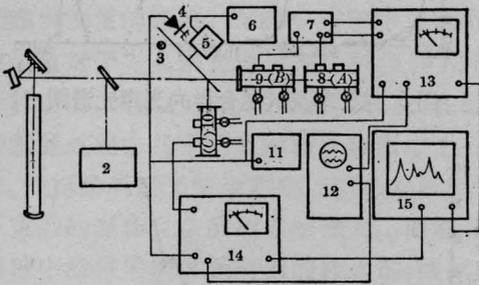


图1 激光光声光谱装置示意图

1—可调谐 CO<sub>2</sub> 激光器；2—红外光谱仪；3—参考信号灯；4—硅光电池；5—带动切光盘的步进电机；6—石英晶体稳频器；7—光声信号衰减器；8、9、10—光声池(A)、(B)、(C)；11—数字频率计；12—示波器；13、14—锁定放大器；15—x、y 函数记录仪

1. 光源 连续波调谐 CO<sub>2</sub> 激光器(示于图 2)。激光器腔长 1.1 米，放电管内径 6 毫米，镀金全反射镜曲率半径 3 米，激光器的另一端是镀铝原刻光栅(66 条/毫米)。采用零级输出。

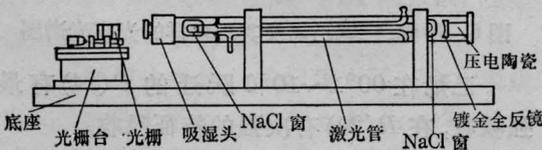


图2 可调谐 CO<sub>2</sub> 激光器

为使输出光的方向不因光栅转动而改变，在光栅转台上装有一块镀金反射镜，反射

镜镜面与光栅表面的延长线交于光栅台转轴，于是零级输出光的方向就被固定下来，即不随激光波长的变化而改变。

输出最强谱线约为 5 瓦。输出谱线用自行改装的红外单色仪及 TGS 元件和高灵敏放大器组成的红外探测器进行测量和标定。

2. 光声池 关于气体光声池在我们过去的工作中已做过介绍。最近我们采用了镀增透膜的红外窗口，免去了窗口的水冷管，因而降低了光声池噪声，收到了较好的效果。微音器为国产驻极体微音器，事先经过选择，选择方法是将音频信号发生器的信号从 20 赫到 20 千赫扫描，经扬声器放音，用微音器接收。选出灵敏度高而噪声小，且性能一致的微音器用于光声池。

3. 光声信号检测及记录系统 激光光声信号检测与固体样品光声信号检测基本上一致。装置如图 1 所示，光声池 A 为样品池，内充入空气作为填充气体；光声池 B 为充有空气的本底池，并附有输出信号衰减器；光声池 C 也充有空气，接收来自镀铝切光盘的反射光，利用空气中的 CO<sub>2</sub> 作为吸收气体，其光声信号可反映出 CO<sub>2</sub> 激光器发出的激光强度，相当于功率计。各池微音器输出的光声信号分别送入 FS-J1 型锁定放大器放大。

当样品池内无试样时，因 A 和 B 池均充有干净空气，其中的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 对 CO<sub>2</sub> 激光均有吸收，故 A 与 B 池都产生光声信号。精细调整 B 池衰减器使 B 池信号与 A 池信号相等，即 A-B 信号等于零，这样就扣除了由于用空气做填充气体而带来的本底信号。当 A 池有样品时，将 A 池与 B 池信号引入锁定放大器自动进行 A-B 差分放大，其结果送入 x、y 记录仪 y<sub>2</sub> 记录，即得出样品的未归一化光声光谱图。

C 池的光声信号单独送入另一台锁定放大器，用记录仪的 y<sub>1</sub> 记录，得出激光的光强分布谱图。

锁定放大器的参考信号是来自装于切光

盘两侧的指示灯与硅光电池。激光调制频率的稳定性对信号检测的灵敏度与稳定性有很大影响，我们用特制的石英晶体稳频器来驱动步进电机，再配上适当的切光盘，可得到频率为 32 赫、16 赫和 8 赫等 4 档。实验中选用 32 赫效果较好。同时，还有数字频率计监视频率，用双线示波器监视参考信号及光声信号经锁定放大器放大的波形。

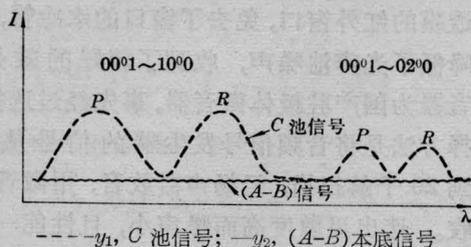


图 3

### 三、结果与讨论

我们对乙烯、三氯乙烯、丁二烯、苯、氨、甲醇及偏二甲胍等气体进行了测量，得出了它们在  $\text{CO}_2$  激光谱线范围内的光声光谱图。

在本实验中激光光强分布谱是利用充有空气的 C 光声池(或用 B 池)测得的。同时，我们也用 TGS 红外探测器测量了  $\text{CO}_2$  激光器的谱线强度分布，所得谱线图形与 C 光声池的测量结果一致，见图 4 所示。因此，采用 C 池的光声信号作为入射激光的强度，对样品信号进行了归一化处理，得到了比较满意的结果。

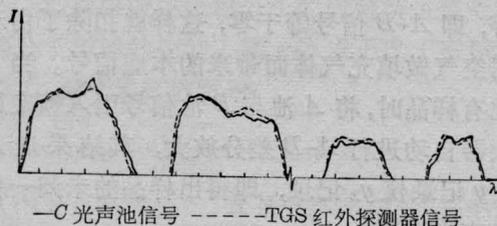


图 4 激光功率谱图

图 7b 为乙烯，图 5a、b 分别为氨、苯的谱图，与已报导过的有关吸收系数数据基本相符<sup>[6]</sup>。

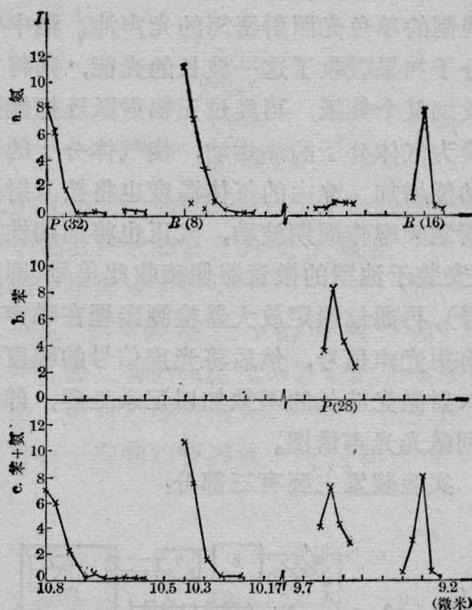


图 5 氨、苯及其混合样的光声光谱图

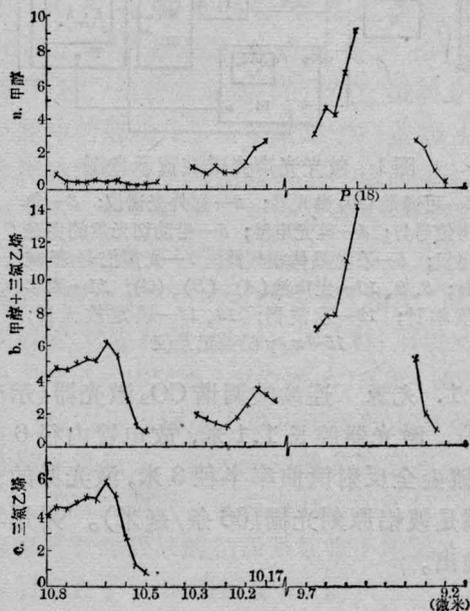


图 6 甲醇、三氯乙烯及其混合样的光声光谱图

乙烯在  $00^\circ 1 \sim 10^\circ 0$  跃迁的  $P(14)$  有最强吸收，在  $R(24)$  有次强的特征吸收。

苯在  $00^\circ 1 \sim 02^\circ 0$  跃迁的  $P(28)$  有明显的特征吸收。

氨的强吸收在  $00^\circ 1 \sim 10^\circ 0$  的  $P(32)$ 、 $R(8)$  及  $00^\circ 1 \sim 02^\circ 0$  的  $R(16)$ 。

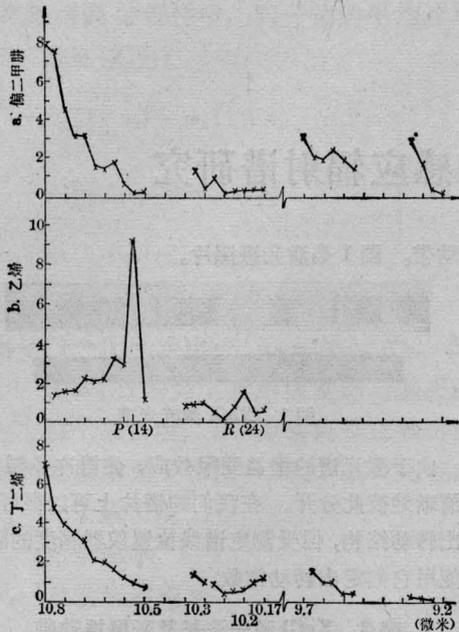


图7 偏二甲肼、乙烯、丁二烯的光声光谱图

图5c为苯与氨的混合样品,从其特征吸收的不同,可清楚地看出试样中含有苯与氨

两种气体。

图6a、c是三氯乙烯与甲醇,与文献[7]一致。甲醇的最强吸收在 $00^{\circ}1\sim 02^{\circ}0$ 的P(18)。

三氯乙烯在 $00^{\circ}1\sim 10^{\circ}0$ 跃迁的P(18)到P(34)均有较强吸收。

图6b为甲醇与三氯乙烯的混合试样谱,可清楚地鉴别两种气体。

图7a、c为丁二烯与偏二个肼的谱图,与红外标准谱图相等。

### 参考文献

- [1] *New Scientist*, 1977, **73**, 383~385.
- [2] 横山友;《化学の领域》, 1977, **31**, No.11.
- [3] R. A. Crane; *Appl. Opt.*, 1978, **17**, No. 13.
- [4] 鹭尾帮彦;《分光研究》, 1978, **27**, No. 2.
- [5] *Phys. Rev. Lett.*, 1978, **40**, No. 9, Feb. 27, 535.
- [6] R. R. Patty; *Appl. Opt.*, 1974, **13**, No. 12, 2850. A. Mayer; *Appl. Opt.*, 1978, **17**, No. 3, 391.
- [7] L. B. Kreuzer; *Anal. Chem.*, 1974, **46**, No. 2, 235A.

## 科学札记

### 皮脂腺瘤的激光照射

我们于1979年初治疗1例皮脂腺瘤患者,效果良好。

患者头面部有多块隆起肿物24年。5岁开始,面部出现红色、暗红色隆起皮疹,渐渐扩大、增厚,并延及头部,皮疹无任何局部不适。16岁以后,常见抽搐,口吐泡沫,神智不清,并见智力减退,在校期间学习较差。

患者就诊后,继续服用内科抗“癫痫”药物;局部较大四块肿物,用二氧化碳激光机扫描照射(功率20瓦)。每次激光扫描后,局部结焦痂,并有炎症渗出,适当抗炎处理后脱痂、变薄。经四次扫描,隆起肿物已平复,右颈部留淡红色疤痕。治疗中未见诱发癫痫症状加剧,反而减轻了癫痫症状。

(广东肇庆地区第一人民医院激光室)