

用选支 CO 激光研究 NO, NO₂ 气体的吸收特性

王庚辰 孔琴心

(中国科学院大气物理研究所)

提 要

本文利用国产 XZJ-1 型 CO 选支激光器测量了 NO 5.2 微米带和 NO₂ 6.2 微米带在 49 个激光频率处的吸收系数, 对吸收变化特征进行了初步分析并且讨论了实验误差及实际大气监测中水汽干扰等问题。

一、引 言

激光, 尤其是可调谐激光的出现为遥测大气环境开辟了新的途径, 并已得到实际应用, 其中红外波段的激光更是被人们重视。这是因为绝大多数污染物在红外波段都有自己的特征波长。目前用激光方法可监测的环境污染物已达 40 余种^[1], 其中 90% 以上是气体。NO 和 NO₂ 等氮氧化合物是自动排气和燃烧过程中产生的重要污染气体, NO 在大气中氧化成 NO₂, 毒性为 NO 的五倍, NO₂ 在阳光作用下参予光化学雾的形成其毒性更强。在平流层, NO 和 NO₂ 对于确定臭氧浓度的化学循环起重要作用, 因此, 在污染监测中, 它们是重要的对象。在用激光对某种污染气体进行遥测时, 一方面需要仔细地选择遥测波长, 避开其它物质重叠谱线的影响, 另一方面则需要精确知道待测物质和所选用的激光谱线的相互作用。为此, 我们用 CO 选支激光对 NO 和 NO₂ 气体的吸收特性进行了实验研究。本文简述了单线吸收理论, 介绍了实验装置和实验方法, 给出并讨论了实验结果。

二、单线吸收理论

在频率 ν 处的单线吸收系数 $k(\nu)$ 记为:

$$k(\nu) = Sf(\nu - \nu_0) \quad (1)$$

式中 S 是跃迁谱线的积分线强度, ν_0 是吸收线中心位置, $f(\nu - \nu_0)$ 是吸收线的廓线因子, 在没有外界强电磁场存在的实际大气中, 它主要依赖于吸收线的加宽机制, 本文中, 吸收系数是在总压为一个大气压情况下进行测量的, 故洛仑兹加宽起主要作用。对于洛仑兹线型, 假定自加宽不重要 (对于 NO, 自加宽系数近似为 1), S_0 , α_0 和 k 测量温度相

同^[2], 则

$$k_p(\nu) = \frac{S_0 P}{\alpha_0 \pi P_0} \frac{1}{b_0^2 \left[1 - \frac{\varepsilon}{\Delta \bar{\nu}} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]^2 + \left(\frac{P}{P_0} \right)^2} \quad (2)$$

其中, $b_p = b_0 \left[1 - \frac{\varepsilon}{\Delta \bar{\nu}} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]$, $b_{p_0} = b_0 \left(1 - \frac{\varepsilon}{\Delta \bar{\nu}} \right)$, $b_0 = \frac{\Delta \bar{\nu}}{\alpha_0}$, S_0 和 α_0 分别为标准状态时的线强度和半宽度, $\Delta \bar{\nu}$ 为激光发射谱线频率与吸收样品吸收线频率之差, ε 代表吸收谱线随加宽的漂移. 当 $P = 1$ 大气压时, (2) 式简化为:

$$k_{p_0} = \frac{S_0}{\alpha_0 \pi} \frac{1}{b_0^2 \left[1 - \frac{\varepsilon}{\Delta \bar{\nu}} \right]^2 + 1} \quad (3)$$

吸收系数 k_ν 与透过率 τ_ν 的关系是:

$$\tau_\nu = \frac{I_\nu}{I_{\nu,0}} = \exp(-k_\nu u) \quad (4)$$

$I_{\nu,0}$ 和 I_ν 分别为经过吸收气体前、后的信号强度, u 是吸收气体的浓度.

三、实验装置和实验方法

整个实验装置由激光源、外光路系统、样品吸收池和接收放大记录系统组成, 如图 1 所示, 激光源为 XZJ-1 型 CO 选支激光器, 它由激光管、光栅调谐台和稳流电源组成. 通过旋转手轮使光栅转动以调谐输出波长. 室温状态下, 该激光器在波长 5.2—6.3 微米范围内的可调谱线数约为 95 条. 外光路系统包括一块 KRS-5 晶体光束分割器 BS, 斩波器 C, 二块平面镜 M_1 和 M_2 , 一台 6328 Å He-Ne 激光器和限制光阑 A_1 , A_2 , A_3 等, 其排列情况见图 1. 样品池系多次反射吸收池, 池长 3 米, 最大光程长度为 300 米. 样品池配有真空、压力及样品测试系统. 激光光束经光束分割器后, 一小部分被反射到达接收器 D_2 , 作为

监测光束, 大部分透射经转镜 M_1 , M_2 进入样品池, 并在池内经若干次反射后经 M_6 到达接收器 D_1 , 构成测量光路. He-Ne 激光器位于光束分割器另一侧, 用以导光. D_1 和 D_2 都是浸没型铍化镭探测器, 来自两个接收器的信号分别经两台 13 周固定频率放大器放大后同时送入 X-Y 记录仪.

为了消除光源的不稳定性以及仪器常数的变化等所引起的误差, 本实验采用了双光束比值法^[3]来获得某一选定激光谱线在给定气体介质中的透过率值 $\tau(\nu)$, 进而

得到该气体对选定激光波长的吸收系数 $k(\nu)$, 即:

$$\tau(\nu) = [I_1(\nu)/I_2(\nu)]/[I'_1(\nu)/I'_2(\nu)] = \exp[-k(\nu)u] \quad (5)$$

这里, $I_1(\nu)$, $I'_1(\nu)$ 分别为不同时刻监测光路的信号强度, $I_2(\nu)$ 和 $I'_2(\nu)$ 分别为测

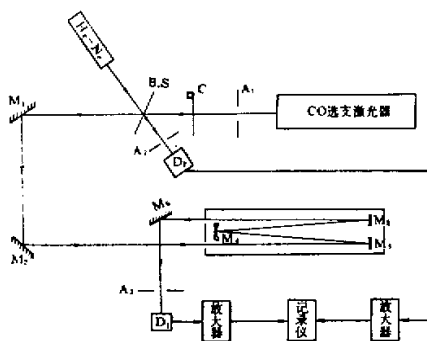


图 1 实验装置示意图

量光路中, 光束经过真空池后和经过充气池后的信号强度, μ 是介质浓度. 实验中 NO 和 NO₂ 都是专门配制的含量为 1% (体积比) 的样品, 充样范围为 11—450ppm. 实验时, NO 样品光程长度分别为 24、96 和 128 米, NO₂ 样品光程长度分别为 12、24 和 48 米. 为减小水汽吸收对测量的干扰, 吸收池充气前抽真空至 5×10^{-2} mmHg, 采用干燥的高纯氮气 (纯度 99.999%) 做为加宽气体.

四、实验结果和分析

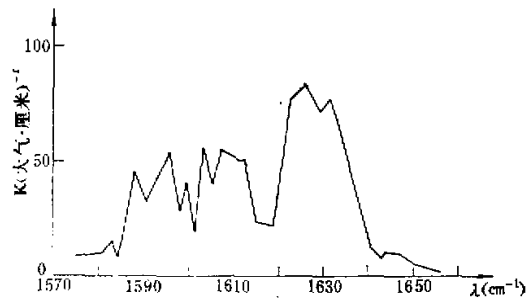
1. 吸收系数 NO 5.3 微米基带的转振光谱是由两个亚带组成, 因为这两个亚带的有效转动和振动常数接近相同, 所以亚带接近相同, 导致光谱成双线系列, 接近带中心这些双线之间频率相差仅为千分之几个波数, 而在带翼可达到两个波数的量级, 亚带 $2\Pi_{3/2}$ 中的线强大约为亚带 $2\Pi_{1/2}$ 中线强的 1/2. 5.3 微米带的波长范围大约为 1985 厘米⁻¹—1777 厘米⁻¹. 用激光作为光源研究 NO 5.3 微米带的吸收特性可以较好地地区分这两个亚带, 鉴于 XZJ-1 型选支 CO 激光波长所限, 本文仅测量了 NO 5.3 微米带的 P 支部分谱线, 实验选用的激光频率及获得的 NO 吸收系数 k_{NO} 如表 1 所示. Garside 等人^[4], 1977 年用选支 CO 激光测量了 NO 气体 17 条谱线的共振吸收, 其中 1842.8159 厘米⁻¹和 1863.6344 厘米⁻¹激光波长与本文使用的两个波长极为相近, 其测量吸收系数与表 1 给出值较一致.

表 1 NO 对某些 CO 激光波长的吸收系数

ν_{CO} (厘米 ⁻¹)	k_{NO} (大气 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹)	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ (厘米 ² /克)	等效 μ_{NO} (大气·厘米/公里)
1784.153	0.41	40.26	34.37
1788.397	0.32	54.54	59.66
1801.120	0.34	71.63	72.88
1826.217	0.34	51.80	53.01
1829.592	1.21	362.4	104.7
1834.593	0.27	14.77	19.08
1838.708	0.24	12.49	18.52
1842.808	3.29	40.49	4.31
1847.131	0.33	27.20	28.67
1859.842	0.37	19.31	18.42
1863.655	1.07	8.71	2.86
1876.630	0.12	20.20	57.48
1880.901	0.63	2.29	1.28

NO₂ 6.2 微米基带是一个 A 型带, 其波长范围大约从 1660 厘米⁻¹到 1550 厘米⁻¹, 高分辨率光谱呈现十分复杂的结构, 谱线重叠和混杂现象严重. 表 2 和图 2 给出了 CO 激光 29 个频率处的 NO₂ 吸收系数值. 为了便于应用红外可调谐激光遥测 NO, NO₂ 气体浓度时选择合适的波长和对遥测结果进行合理的处理, 表 1、2 中还给出了大气中的水汽对所有选择激光波长的吸收系数 $k_{\text{H}_2\text{O}}$ 和大气中水汽含量为 0.35 克/厘米³/公里 (中纬度冬季大气模式) 时同样透过率下的等效 NO 和 NO₂ 含量.

表 1 给出等效 μ_{NO} 小于 5 的有三条谱线, 表 2 中等效 μ_{NO_2} 小于 0.3 的有 9 条谱线, 它们

图2 NO_2 气体对 29 条 CO 激光波长的吸收系数表 2 NO_2 对某些 CO 激光波长的吸收系数

ν_{CO} (厘米^{-1})	k_{NO_2} ($\text{大气}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$)	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{厘米}^{-1}/\text{克}$)	等效 μ_{NO_2} ($\text{大} \cdot \text{气} \cdot \text{厘米}/\text{公里}$)	ν_{CO} (厘米^{-1})	k_{NO_2} ($\text{大气}^{-1} \cdot \text{厘米}^{-1}$)	$k_{\text{H}_2\text{O}}$ ($\text{厘米}^{-1}/\text{克}$)	等效 μ_{NO_2} ($\text{大} \cdot \text{气} \cdot \text{厘米}/\text{公里}$)
1575.200	8.3	76.57	3.22	1614.909	23.38	110.5	1.65
1580.778	10.1	62.63	2.17	1618.699	21.44	101.7	1.56
1582.880	15.5	33.09	0.75	1619.564	32.35	66.29	0.72
1584.359	8.6	25.57	1.04	1622.455	76.91	417.2	1.90
1587.907	45.6	18.69	0.14	1626.175	83.64	64.06	0.27
1590.457	32.4	35.77	0.39	1629.862	71.86	36.97	0.18
1595.609	53.6	106.8	0.70	1631.721	76.83	47.63	0.22
1597.929	28.7	34.06	0.41	1633.313	74.76	76.11	0.36
1599.488	41.2	18.83	0.16	1640.743	12.87	66.60	1.81
1601.614	19.2	19.00	0.35	1643.272	7.28	55.94	2.69
1603.386	55.4	33.89	0.21	1644.277	10.24	70.29	2.40
1605.265	41.1	22.03	0.19	1647.067	9.51	468.2	17.24
1607.252	54.9	22.23	0.14	1650.819	4.48	200.1	15.62
1611.084	50.4	62.31	0.43	1656.260	1.63	129.4	27.76
1612.487	50.7	33.86	0.23				

相对受水汽影响较小。但是据文献[5]记载,一些大城市空气中NO最大日含量为0.13—0.37 ppm (相当于水平路径0.013—0.037 大气·厘米/公里); NO_2 最大日含量为0.05—0.11 ppm (相当于0.005—0.011 大气·厘米/公里)。显然,由于实际大气中NO和 NO_2 含量太低,用现有的XZJ-1型CO激光和一般的吸收法遥测大气中NO和 NO_2 的本底浓度是不适宜的;它们的吸收将被淹没在水汽的吸收之中。在实验室或受NO和 NO_2 污染的地区进行长程吸收测量,为了减少水汽的干扰,可以选择上述等效 μ 值较小的波段。如果改进测量技术,如采用气体相关技术可以避免水汽重叠影响,遥测实际大气本底的NO和 NO_2 含量也是有可能的,看来遥测 NO_2 含量更为有利。为了研究 NO_2 5.2微米带的吸收特性,还应该将XZJ-1型激光波长向短波方向扩展,即需要发展振动量子数低于7的CO激光,这种激光对于提高探测灵敏度、减少大气中水汽的干扰也是有益的。

图2中给出的29个频率基本上覆盖了 NO_2 6.2微米基带的频率范围,我们发现其吸收系数 k 的廓线与6.2微米 NO_2 带的相对谱线强度廓线^[6]比较相似,表明用可调谐CO激

光研究 6.2 微米带 NO₂ 吸收光谱是适宜的。

2. 吸收变化特征 根据气体吸收理论,在一定压力和浓度范围内,气体对某一波长处的吸收正比于该气体的分压。图 3—4 分别给出了在总压为 760 mmHg 情况下, NO, NO₂ 气体对相应 CO 激光波长的衰减系数 α 随其分压的变化实例。这些结果表明,在本实验范围内,这些气体的吸收特性随其分压的变化都可以很好地用简单的线性关系描述。

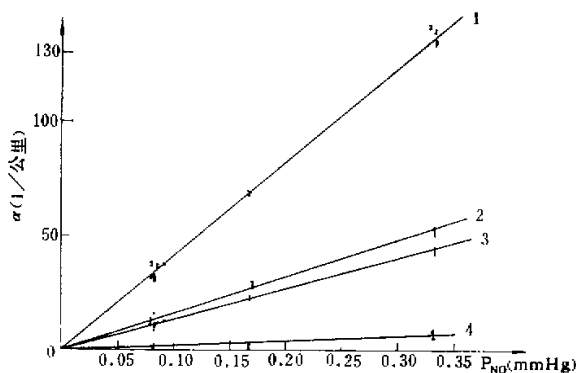


图 3 NO 衰减系数随其分压的变化 (总压 $P_T = 760$ mmHg)

- (1) $\lambda = 1842.808$ 厘米⁻¹; (2) $\lambda = 1829.592$ 厘米⁻¹;
(3) $\lambda = 1863.655$ 厘米⁻¹; (4) $\lambda = 1876.630$ 厘米⁻¹

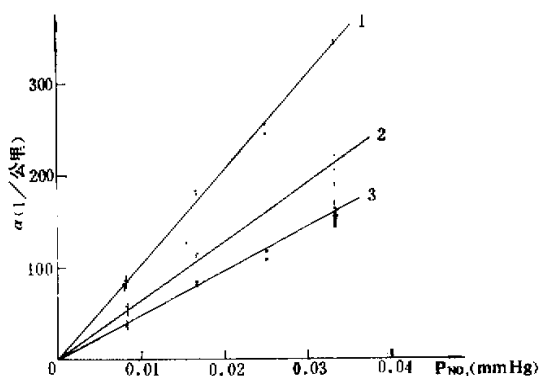


图 4 NO₂ 衰减系数随其分压的变化 (总压 $P_T = 760$ mmHg)

- (1) $\lambda = 1633.313$ 厘米⁻¹; (2) $\lambda = 1605.265$ 厘米⁻¹;
(3) $\lambda = 1619.564$ 厘米⁻¹

在本工作中,除了研究气体分子吸收随其分压的变化特征外,还研究了不同总压对气体分子吸收所产生的效应。对这种效应的研究是大气气体分子光谱的重要内容,它在理论和实际应用方面都是很重要的,因为在实际大气中总压力可以在相当大的范围内变化。根据单线吸收理论,在非饱和吸收情况下,在吸收谱线中心,压力加宽效应会导致吸收的

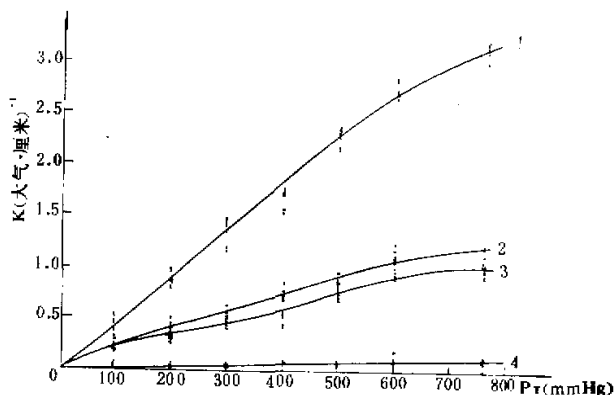


图 5 NO 吸收的 N_2 加宽 ($P_{NO} = 0.34 \text{ mmHg}$)

- (1) $\lambda = 1842.808 \text{ 厘米}^{-1}$; (2) $\lambda = 1829.592 \text{ 厘米}^{-1}$;
(3) $\lambda = 1863.655 \text{ 厘米}^{-1}$; (4) $\lambda = 1876.630 \text{ 厘米}^{-1}$

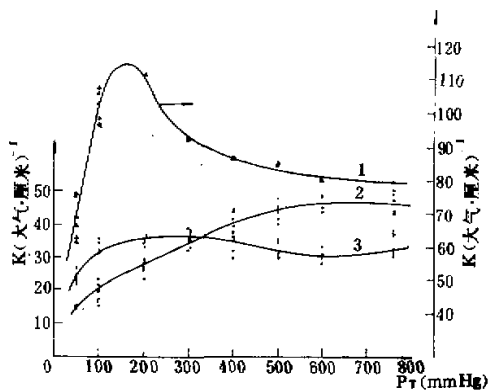


图 6 NO_2 吸收的 N_2 加宽 ($P_{NO_2} = 0.033 \text{ mmHg}$)

- (1) $\lambda = 1633.313 \text{ 厘米}^{-1}$; (2) $\lambda = 1605.265 \text{ 厘米}^{-1}$;
(3) $\lambda = 1619.564 \text{ 厘米}^{-1}$

减小,而在非谱线中心部分则有比较复杂的变化特征。图 5,6 分别给出了 NO, NO_2 气体在固定分压情况下其吸收特性随总压的变化曲线实例。这些图清楚地表明,对于所选择的 CO 激光线而言,尽管它们都分别处在 NO, NO_2 气体吸收线中心附近,但其吸收特性的变化却很不相同。图 5 表明,NO 对所选择的四条 CO 激光谱线的吸收基本上是随总压的增加而增大,其变化特性基本上符合线翼变化特征,即表明所选择的激光线或者是落在相应 NO 吸收线的翼部,或者是除共振吸收线外在它邻近还有其它比较强的 NO 吸收线存在。而图 6 给出的 NO_2 气体的实验结果却比 NO 吸收的加宽效应复杂得多,例如 1633.313 厘米^{-1} 这条线,在总压低于 160 mmHg 时,吸收系数随总压的增加而增加,表现出线翼吸收特征。但是,当总压继续增加后,其吸收系数反而随总压增加而减小。出现这种复杂变化情况可以用谱线的压力加宽效应进行解释,即随着谱线的加宽,吸收谱线和激光波长的相

对位置会发生变化,原在线翼的波长可以变为处于线中心附近,因此压力加宽反而导致吸收减小。此外,值得提出的是 NO₂ 谱线重叠、混杂现象十分严重^[2],激光某个波长处的吸收特征是许多谱线综合吸收效应的体现,随着压力变化,将造成加宽曲线出现复杂变化的情况。

五、实验误差分析

1. 压力测量准确度 样品的压力是用液体压力计测量的,在压力大于 33 毫米水银柱时用 U 形管水银压力计,在压力小于 33 毫米水银柱时用 U 形管油压力计,读数误差小于 1/15 毫米水银柱。在实验过程中,最小测量压力为 0.83 毫米水银柱,则压力最大相对误差为 8%,它引起透过率测量误差小于 3%,而相应的吸收系数相对误差约为 8%。

2. 系统不稳定引起的误差 实验资料处理由于采用了双光束比值法,所以光源、放大器、记录器等的不稳定性引起的误差可忽略不计。

3. 放大记录系统非线性引起的误差 放大器和记录器在实验前用信号发生器输入信号进行了联合测试,实验中我们将放大记录信号控制在非线性误差 $\leq 1\%$ 范围以内。

由于实验中采用 13 周固定频率交流放大器,其零点漂移很小,引起实验误差可忽略不计。

4. 记录曲线读数误差 在资料处理中,记录曲线读数精度为 0.25 格,小于 10 格的信号通过换挡(改变增益)重新记录,因此读数的相对误差最大为 2.5%,引起透过率最大相对误差为 5%。

5. 吸收系数 k 的总相对误差 由于 k 值变化范围较大,在测量中采用的分压不同,放大器增益也不同,所以获得吸收系数 k 的相对误差亦不相同,考虑上述各项,估计本实验中 k 值最大相对误差约为 14%。

参 考 文 献

- [1] Morgan, G. B. et al., Air pollution surveillance systems, *Science*, 170, 1970.
- [2] Clayton, H. Bair and Frank Allario., Measurement of HCl absorption coefficients with a DF laser, *Appl. Opt.*, 16, No. 1, 1977.
- [3] 孔琴心、张文、王庚辰,选支 CO 激光 86 条发射谱线大气透过率的研究,大气科学,第 7 卷,第 1 期,1983 年.
- [4] Garside, B. K. et al., Resonance absorption measurements of NO with a line-tunable CO laser: spectroscopic data for pollution monitoring, *Appl. Opt.*, 16, No. 2, 1977.
- [5] 西德, W. 莱特著,程俊人译,大气污染物分析,科学出版社,1978.
- [6] Goldman, A. et al., Absolute integrated intensity and individual line parameters for the 6.2μ band of NO₂, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 15, No. 1, p. 107—112, 1975.
- [7] Cabana, A. et al., High-resolution infrared spectrum of the ν_3 and $\nu_2 + \nu_3 - \nu_1$ bands of NO₂, *J. Molec. Spectrosc.*, 59, No. 1, p. 13—27, 1976.

STUDY OF NO AND NO₂ ABSORPTION PROPERTIES BY USING LINE-TUNABLE CO LASER

Wang Gengchen Kung Qinxin

(Institute of Atmospheric Physics, Academia Sinica)

Abstract

The absorption properties of NO in 5.2 μm band and NO₂ in 6.2 μm band have been measured for some definite wavelengths by using line-tunable CO laser and long-path absorption cell. The absorption coefficients for 49 CO laser wavelengths are given and variations of absorption with partial and total pressures are analysed. Furthermore, the experimental errors and the interference of water vapor with the absorption for the definite laser lines are also discussed.