

·专论与综述·

二氧化硫光谱检测技术

孙红梅, 彭慰先, 孙桂娟
(吉林大学物理学院, 吉林 长春 130021)

摘要:介绍了二氧化硫的性质, 综述了紫外荧光分析检测技术、长程吸收光谱检测技术、激光红外吸收检测技术和遥感傅里叶变换红外光谱检测技术的原理及在二氧化硫检测中的应用。

关键词:二氧化硫; 光谱分析; 大气

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2004)03-0006-03

Spectrum Detection Technique of SO₂

SUN Hong-mei, PENG Wei-xian, SUN Gui-juan

(Physics School of Jilin University, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract: The property of SO₂ was discussed. The detection technique of ultraviolet fluorimetric analysis, long-range absorbing spectrometry, laser infrared absorbing and remote sensing fourier transform infrared spectrograph were reviewed. And their application in detection of SO₂ was discussed.

Key words: SO₂; Spectrum detection; Atmosphere

随着科学技术的进步和工业的迅猛发展, 生产生活中产生的各种有毒有害气体散发在大气中, 给城市环境造成了污染。大气中的主要污染物包括二氧化硫、氨、臭氧、一氧化碳、硫化氢等, 其中二氧化硫的检测方法主要有紫外脉冲荧光法、分光光度计法、定电位电解法等。近年来, 激光技术的发展使光谱检测技术不断进步, 并在二氧化硫检测中得到了广泛的应用。

1 二氧化硫的性质

二氧化硫(SO₂)是一种无色的不可燃气体, 具有很强的刺激性臭味, 与水蒸气混合后对一般金属有很强的腐蚀性, 对人体健康也会产生很大危害。大气中的SO₂主要由燃料燃烧和化工过程产生, 正常浓度为0.57 μg/m³~5.7 μg/m³。SO₂是产生光化学烟雾和酸雨的根源之一。酸雨会腐蚀建筑物和土壤, 减少生物的种类和数量, 严重影响人类和其他生物的生存。SO₂在紫外190 nm~230 nm、290 nm~320 nm、350 nm~390 nm和红外3.98 μm、7.35 μm、8.70 μm附近都有比较大的吸收带。

2 二氧化硫的光谱检测

2.1 紫外荧光分析检测技术

紫外荧光分析检测技术测量SO₂的基本原理是: 当220 nm的紫外光照射SO₂气体后, SO₂分子吸收紫外光的能量, 受激发从高能级返回基态时发出荧光, 荧光强度的大小反映出SO₂的浓度。如日本研制开发的FLAD-1000型SO₂分析仪, 主要由光源、滤光片、测量池、光电二极管和光电倍增管组成, 光源采用脉冲氙灯, 光电二极管用于控制灯的状态, 荧光通过聚光后经滤光片进入光电倍增管。该分析仪还装备了零点气体净化器、自动校正装置, 以及去除对SO₂荧光起消光作用的水分和成为干扰成分的烃的消除器, 自动校正装置可以定期进行零点和标准的自动校正^[1]。

氙灯在紫外区的输出功率较小, 激光光源可以克服这个缺点, 特别是可调谐激光器, 用于荧光光

收稿日期: 2003-03-21; 修订日期: 2004-03-18

基金项目: 吉林省科技厅资助项目“监测SO₂的光纤传感器系统的研制”(20000318)

作者简介: 孙红梅(1977-), 女, 吉林长春人, 在读硕士生, 研究方向为激光光谱技术。

谱分析具有突出的优点。以激光为光源的荧光检测被称为激光诱导荧光法,其检测灵敏度很高,并且具有很好的选择性。激光诱导荧光法的原理是用一束调谐到被测物质吸收峰上的激光,将被测分子从基态激发到某一激发态,观察被测分子从激发态跃迁到基态发出的荧光,根据荧光强度和定标结果可知被测分子浓度。

2.2 长程吸收光谱检测技术

长程吸收光谱检测技术的基本原理是在一段较长的距离内,利用 SO_2 对近紫外特征谱线的吸收得到其浓度,理论依据为 Beer-Lambert 定律。基于此原理开发的最早的长光程差分吸收光谱仪(DOAS)于 1996 年推出,是一种在线式大气污染物分析仪器,其测量原理见图 1。由于利用了差分吸收原理,最大程度地减少了大气尘埃散射和仪器光谱传送等因素对分析结果的影响。

校正方法有两种,一种是“零方式”,另一种是使用光谱和差分吸收截面数据。使用后一种方法,测量极限主要取决于气体的差分吸收截面,只要选择合适的测量波段,就可以测出低于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的浓度。以线检测代替点检测的远程检测仪器,可对其他污染物同时定性、定量分析,具有快速、准确、体积小、可安装在地面或飞机上、校正简单等优点,能获得区域内更具代表性的数据,准确反映大气污染状况。缺点是对环境、天气的要求严格,并且会受光源能量波动的影响。目前,DOAS 技术正在向红外波段拓展。

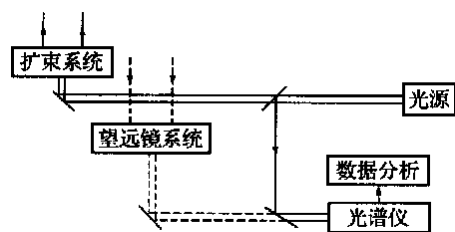


图 1 长光程吸收法原理

2.3 激光红外吸收检测技术

红外吸收检测技术是根据大气分子吸收红外辐射的光谱特征:吸收随波长迅速变化,而且在某些波长处有极大值,谱线位置和强度分布与吸收分子的种类和数量有关。通常利用 SO_2 在红外区域($7.30 \mu\text{m}$ 附近)的光吸收进行浓度测量。当一束恒定的 $7.30 \mu\text{m}$ 的红外光通过含有 SO_2 的污染气

体时,被 SO_2 吸收,通过测量光强衰减量,即可得到 SO_2 浓度。

激光技术的进步使激光器逐渐取代了传统的光谱灯。与光谱灯相比,激光器有许多优点:大多数激光器都能产生比非相干光源高几个数量级的光谱功率密度,可显著减少探测器或背景噪声;激光的单色性使其能很方便地从混合污染成分中鉴别出不同的分子,避免了光谱干扰;激光光谱的灵敏度和分辨率比传统光谱高几个数量级;光谱分辨率不再受光谱仪分辨率的限制而仅依赖于分子吸收和谱线宽度。光谱研究中常用的激光器有染料激光器、半导体激光器(TDL)和 QC(Quantum Cascade)激光器。在 SO_2 红外光谱区可用 TDL^[2]和染料激光器。染料激光器体积大,能量消耗高,不是理想的选择。TDL 则克服了这些缺点,其体积小,能量消耗低,谱带窄,操作简单。随着可调谐 TDL 的迅速发展,在中红外区常用 TDL 进行激光长程测量。TDL 的调谐范围由化学组分决定,通过对波长和电流的控制能够进行波长微调,对于单模输出,需注意控制温度。可调谐 TDL 的主要优点是灵敏度和分辨率较高,通过对输出波长的调节,可以同时分析多种污染物质,具有广阔的发展前景。

图 2 是以半导体激光器为光源的红外吸收检测法原理。由两个半导体激光器发出的不同波长的近红外激光,通过 PPLN 晶体混频产生中红外光束,利用转镜进行波长检测,再照射到样品池内的气体上。在室外测量时可取走样品池,使光束通过被测大气,经滤波片后用光电二极管探测。当检测多种气体组分时,光束被气体吸收后通过滤波片进行分光,再由气体探测器接收光信号,通过信号处理分析系统得出浓度值^[2]。 SO_2 在 $8.70 \mu\text{m}$ 的红外吸收谱段上没有水蒸气的吸收谱线干扰,待测气体不必经过净化。半导体激光器的缺点是不能在室温下工作,工作模式多,需要一个单色器选择单个纵模。

QC 激光器的出现是红外吸收检测法的一个巨大进步。与传统的半导体激光器相比,其突出优点是一个注入电子在每个周期产生一个光子,增加有源区的串联级数可以获得大功率输出,而且在室温下单模工作,是一种超高速响应的激光器,通过改变温度和偏压进行微调谐,发射光谱在 $4.5 \mu\text{m} \sim 17 \mu\text{m}$ 范围。以上特点使整个传感器系统更加小巧,灵敏度更高,可提供实时检测^[3]。

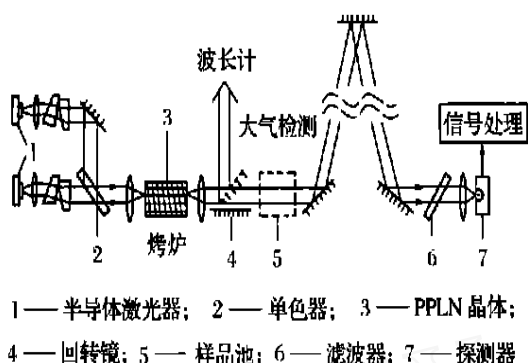


图 2 半导体激光器为光源的红外吸收检测法原理

2.4 遥感傅里叶变换红外光谱检测技术

遥感傅里叶变换红外光谱技术是近年来发展起来的探测技术。高分辨傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 能够从分子的振动-转动光谱中得到更多的信息,可以解决水蒸气吸收谱线和其他谱线重叠的问题,与遥感技术相结合更显示出其在大气检测方面的优势。遥感傅里叶变换红外光谱用于大气分析可分为主动式和被动式两类。主动式遥感技术采用高强度红外辐射源,通过光谱仪的光学系统观测大气对红外辐射源的吸收特征以分析待测组分。红外光源经准直后成平行光射出,经过数百米的光程距离后由望远镜接收,再经过干涉仪会聚到红外探测器上。FTIR 主要由迈克尔逊干涉仪和计算机两部分组成,核心是干涉仪。接收到的光束经分光后分别射向两面反射镜,其中一面反射镜被固定,另一面反射镜通过前后移动使两束光产生相位差,具有相位差的两束光发生干涉,信号被探测器接收后得到干涉图,再经过快速傅里叶变化得到气体成分的光谱信息,通过收集 4 个或更多的干涉图样改善发射信噪比。被动式技术利用待测对象的自身发射或对太阳光、月亮光的吸收,对待测组分进行定性或定量测定。该技术不需要光源和后向反射器,结构简单,可测量燃烧条件下的排放气体,利用分子光谱数据库 HIRAN 和 HITEMP 的多层反演软件确定多气体组分的温度和浓度,缺点是无法得知待测目标的温度和发射光谱的关系。与传统的定点取样检测法相比,遥感傅里叶变换红外光谱检测技术具有以下优点:①可对气体排放物

实时监测;②不需要分光元件;③不需要取样和样品前处理;④可快速分析多组分混合物;⑤可获得地面、高空大区域和三维空间数据^[4~6]。傅里叶变换红外光谱技术光学装置部分见图 3。

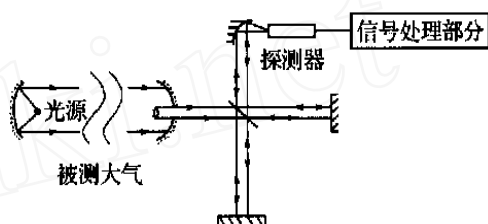


图 3 傅里叶变换红外光谱技术光学装置部分

Haus 等^[7]将 K 300 型 FTIR 载于流动实验室,遥测了 SO_2 等气体的浓度,在进行多组分分析时,采用逐行补偿程序和最小二乘法程序扣除气溶胶扩散、云团等背景干扰。目前,遥感傅里叶变换红外光谱在连续自动监测系统的优化选点上很有潜力,不仅可以进行近地面的气体测量,也可以安装在飞机或卫星上进行全球的空气污染监测和空间分析。

[参考文献]

- [1] 夏虹. FLAD-1000 型二氧化硫分析仪用于大气环境测量[J]. 计测技术, 1995, 12: 68-70.
- [2] GUSTAFSSON U. Diode laser spectroscopy in extended wavelength ranges[R]. Lund Reports on Atomic Physics LRAP-253, 2000.
- [3] SONNENFROH D M, ALLEN M G, GMACHL W T R C, et al. Pollutant emission monitoring using QC laser-based mid-IR sensors[J]. Proceedings of SPIE, 2001, 4199: 86-97.
- [4] 黄中华, 王俊德. 傅里叶变换红外光谱在大气遥感监测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, (2): 235-238.
- [5] HERGET W F. Remote and cross stack measurement of stack gas concentrations using a mobile FT-IR system[J]. Appl Opt, 1982, 21: 635.
- [6] 王俊德. 遥感技术在傅里叶变换红外光谱中的应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994.
- [7] HAUS R, SCHAFFER K, BAUTZER W, et al. Mobile fourier-transform infrared spectroscopy monitor of air pollution[J]. Appl Opt, 1994, 33(24): 5682-5683.

本栏目责任编辑 姚朝英