

## SO<sub>2</sub>在吸收池内的稳定性研究\*

邓敏\*\*, 孙明, 马志军,

邵石生, 谭锟, 张寅超, 胡欢陵

(中国科学院安徽光机所国家重点大气光学实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 在室温条件下,以Xe灯为光源,利用SO<sub>2</sub>的紫外吸收光谱,研究了SO<sub>2</sub>的浓度随时间连续变化规律。实验中考虑了温度和充垫气体N<sub>2</sub>对SO<sub>2</sub>的浓度变化的影响。实验结果表明:SO<sub>2</sub>的浓度基本上是随时间线性变化的;同时,SO<sub>2</sub>的浓度变化率与光照时间有关。

**关键词:** SO<sub>2</sub>; 紫外吸收光谱; 浓度稳定性

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** A

### 1 引言

SO<sub>2</sub>是大气中一种主要的污染气体。地球上的SO<sub>2</sub>有57%是来自自然界,例如沼泽、洼地、火山爆发等。43%来自工业等人为的污染源。城镇SO<sub>2</sub>的污染主要是家庭和工业用煤及燃料油中含硫物燃烧所造成的。在大气中,SO<sub>2</sub>与水份和尘粒结合形成气溶胶,并逐渐氧化成硫酸或硫酸盐,进而形成酸雨。酸雨将导致水源和土壤的酸化,对动植物造成严重危害,直接危害生态环境,因而对SO<sub>2</sub>排放的监测已成为一个重要的科研问题。

考虑到SO<sub>2</sub>的扩散和大气的影晌,在较大范围内研究SO<sub>2</sub>的传输特性,传统的单点监测技术是不能满足要求的。随着激光技术的发展,德国、美国等已开始利用高分辨紫外光谱仪、JPL激光吸收光谱仪、气体滤波相干光谱仪、差分吸收激光雷达(DIAL)<sup>[1-4]</sup>等先进技术实现了对大气中痕量气体(如SO<sub>2</sub>)的探测。

各类光谱仪和DIAL中的SO<sub>2</sub>浓度定标系统是一个重要的组成部分,一般采用气体吸收池进行定标。为验证该方法的可行性,我们对SO<sub>2</sub>在气体吸收池中的稳定性进行研究,给出了SO<sub>2</sub>浓度随时间连续变化的规律,为高分辨光谱分析和差分吸收激光雷达探测污染气体SO<sub>2</sub>提供了极有价值的数掘。

### 2 SO<sub>2</sub>的吸收

SO<sub>2</sub>浓度的测量方法很多,如恒定电流库仑滴定法<sup>[5]</sup>、副玫瑰苯胺比色法<sup>[5]</sup>、吸收光谱法<sup>[6]</sup>等。其中吸收光谱是传统的测量方法。本文用SO<sub>2</sub>浓度随时间的变化规律来反映吸收池内SO<sub>2</sub>的稳定性。

由比尔定律可知,单色光经过气体吸收池后的出射光强可表示为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)nl] \quad (1)$$

\* 国家自然科学基金资助项目(59789201)。

\*\* 通讯联系人,Email:mdeng@hfcas.naol.ac.cn

收稿日期:2000-03-09;修回日期:2000-06-13。

式中,  $I_0$ 、 $I$  分别为入射光强和出射光强,  $\sigma$  为吸收截面;  $n$  为内吸收分子的数密度;  $l$  为吸收池有效长度。通常(1)式又写为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)pl] \quad (2)$$

其中,  $p$  为吸收气体压强;  $\alpha$  为气体吸收系数。对理想气体而言,  $\sigma$  与  $\alpha$  的关系为

$$\alpha = \sigma/kT \quad (3)$$

$\alpha$  为温度的函数, 所以通常把它换算成标准状态下的吸收系数。本文中吸收气体的浓度定义为光穿过吸收气体时, 吸收气体的压力沿路径的积分含量。

### 3 实验装置和方法

实验装置如图1。Xe灯发出连续紫外光谱, 在所研究的  $\text{SO}_2$  吸收区内(即 290 ~ 310 nm), Xe灯光强与波长近似成正比。经过透镜准直后变为平行光, 穿过样品吸收池, 再经凹面镜聚焦后进入 MC-100 单色仪。MC-100 单色仪采用计算机控制鼓轮转动, 实现了对鼓轮的精确同步及自动扫描。从单色仪出来的光信号经紫外增强光电倍增管转化成电压信号, 送入一个以斩波入射频率作参比的锁相放大器。模数转换后再送入计算机进行处理和存储。

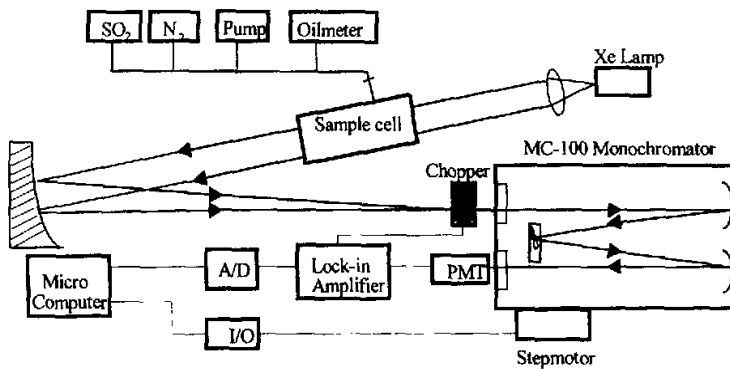


图1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of the experimental arrangement

探测器为美国 Electron Tubes Inc 生产的 9107 型的带制冷紫外增强光电倍增管; 锁相放大器为美国 Stanford Researcher System 生产的 SRS570 型; 日本 MC-100 单色仪, 其焦距为 1 m, 光栅闪耀波长 550 nm, 线密度为 1200/mm, 最小分辨率可达 0.01 nm。吸收池长 31 cm, 两端的窗口由透紫外的 JJSI 玻璃制成。

MC-100 单色仪的定标 用低压 Hg 灯的特征谱线进行单色仪波长定标。Hg 灯作光源, 此时吸收池为空池。手动鼓轮反复扫描, 观察并记录锁相放大器数字电压表幅值最大处的鼓轮示值和对应的标准光源的波长, 将这些数据输入步进电机控制程序进行校正, 使得鼓轮读数和 Hg 灯谱线的偏差小于 0.1 nm。这种波长偏差将在浓度反演程序中进行处理。单色仪的鼓轮转动由步进电机带动有许多优点, 步进电机步长不受各种干扰因素的影响, 误差不长期积累, 控制性好(启动、停机、反转, 仅在几个脉冲内完成)。

$\text{SO}_2$  样品制备 用纯度为 99.9% 的  $\text{SO}_2$  气体, 经真空配气系统, 充入配气容器中, 然后根据需要, 用油规读一定量  $\text{SO}_2$  充入吸收池(气体含量过高, 吸收饱和, 测量的光谱发生畸变; 气

体含量特小,吸收信号被噪声淹没)。之后,再充入冲垫气体氮气到 101 kPa,经充分混合后再进行测量。

### 4 实验数据处理及结果

探测器接收的光信号经光电倍增管变为电压输出,即:

$$V(\lambda) = I_0(\lambda)k(\lambda)\exp[-\alpha(\lambda)pl] \tag{4}$$

式中,  $k(\lambda)$  为仪器响应函数。通常情况下,总可选择某一波段,在该波段内可假定:光源的强度和仪器的响应函数(即  $I_0(\lambda)k(\lambda)$ )随波长平缓线性变化(见图 2,晚上无连续光照时,SO<sub>2</sub> 的浓度变化率较小。该实验结果对高分辨紫外光谱仪、其线性相关系数为 99.5%),则(4)式可表示为:

$$V(\lambda) = K(1 + b\lambda)\exp[-\alpha(\lambda)pl] \tag{5}$$

其中,  $K, b$  为常量。我们采用迭代法求得  $b$ ,然后将原始信号除以  $(1 + b\lambda)$ ,这样就消除缓变量的影响,(5)式变为:

$$V'(\lambda) = k\exp[-\alpha(\lambda)pl] \tag{6}$$

取对数后(6)式变为:

$$Y_i = A + X_i pl \tag{7}$$

其中,  $Y_i = \ln[V'(\lambda)]$ ,  $X_i = \alpha(\lambda)$ 。用线性最小二乘法拟合,可求得吸收气体的浓度  $pl$ 。每组实验连续测量 5 至 10 天,从而作出 SO<sub>2</sub> 浓度随时间变化的曲线。

图 3 分别给出了五组实验的结果。由图中可见:SO<sub>2</sub> 的浓度是随时间线性变化的,其线性相关数超过 98.5%。线性变化率小于 17.25 Pa cm/h。相当于标准状态下,1 km/h 路径上 SO<sub>2</sub> 浓度的减小低于 4.5 μg/m<sup>3</sup>。从五条曲线比较可得:SO<sub>2</sub> 浓度变化率与温度有关。见表 1,温度越高,SO<sub>2</sub> 的浓度变化越快。同时从图中看出:在该实验条件下充垫气体 N<sub>2</sub> 对 SO<sub>2</sub> 的

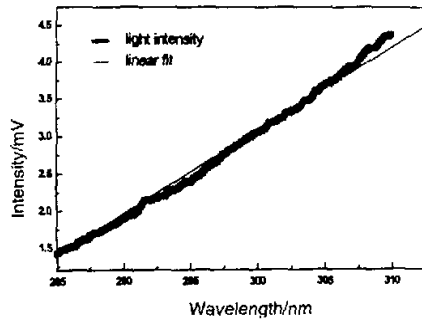


图 2 Xe 灯光强与波长的关系  
Fig. 2 Xe lamp intensity as a function of wavelength

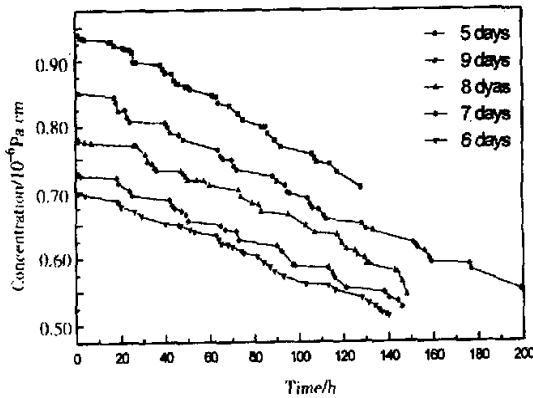


图 3 SO<sub>2</sub> 浓度随时间的变化  
Fig. 3 concentration of SO<sub>2</sub> as a function of time

浓度测量的影响很小,基本上可忽略。

表1 实验条件和实验结果

Table 1 Summary of the experiment condition and results

	SO <sub>2</sub> change rate / Pa cm h <sup>-1</sup>	Linear relativity	Temperature/K	Buffer gas N <sub>2</sub> /Pa
—■—	-17.25	0.989	297.8	0.947
—●—	-15.15	0.990	294.6	no N <sub>2</sub>
—▲—	-14.92	0.995	292.5	no N <sub>2</sub>
—◆—	-14.01	0.995	291.0	no N <sub>2</sub>
—▼—	-13.39	0.986	290.0	0.947

实验小结: 本实验以 Xe 灯为光源,用紫外吸收光谱方法研究了 SO<sub>2</sub> 在吸收池中的浓度变化。实验结果表明:SO<sub>2</sub> 的浓度在吸收池中是不稳定的,基本上是随时间线性变化的,其线性变化率很小(<17.25 Pa cm)。这种变化是由于在光照条件下,SO<sub>2</sub> 发生一系列光化学反应,形成气溶胶导致的。同时,SO<sub>2</sub> 的浓度变化率与光照时间有明显的关系。白天连续光照条件下,SO<sub>2</sub> 的浓度变化率较大,而在夜间无连续光照时,SO<sub>2</sub> 的浓度变化率较小。该实验结果对高分辨紫外光谱仪、气体滤波相干光谱仪以及差分吸收激光雷达监测污染气体 SO<sub>2</sub> 有参考价值。

感谢: 安徽光机所魏合理老师的大力帮助和指导。

#### 参 考 文 献

- [1] Barker E S. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, **6**: 117
- [2] Shumate M S, Menzies R T, Grant W B, et al. *Appl. Opt.*, 1981, **20**: 345
- [3] Ward T V, Zwick H H. *Appl. Opt.*, 1975, **14**: 2896
- [4] Hans Edner, Kent Fredriksson, et al. *Appl. Opt.*, 1987, **26**: 4330
- [5] Edited by Institute of Preventive Itatology Center of China (中国预防医学中心卫生研究所编), *Techniques of Monitoring Atmosphere Pollutants (大气污染检测方法)*, Chemistry Industry Press (化学工业出版社), Beijing (北京), 1980
- [6] Brassington D J. *Appl. Opt.*, 1981, **20**: 3774

## The Research on SO<sub>2</sub> Stability in Gas Absorption Cell \*

Deng Min \*\*, Sun Min, Ma Zhijun, Shao Shisheng,  
Tan Kun, Zhang Yinchao, Hu Huanling

(National Atmosphere Optics Laboratory, Anhui Institute of Optics and  
Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

**Abstract** The SO<sub>2</sub> absorption spectrum is recorded using Xe lamp source under atmospheric conditions at ambient temperatures. The SO<sub>2</sub> concentration is retrieved to study the relation between SO<sub>2</sub> concentration and time. In this experiment, effects of temperature and the buffer gas N<sub>2</sub> are also considered. It is demonstrated that the concentration of SO<sub>2</sub> decreases in a linear relation to the time and the period of illumination may have effects on the rate of decrease. These results are applicable to SO<sub>2</sub> pollution monitoring in the atmosphere using high resolution spectrometer and differential absorption lidar.

**Key words** SO<sub>2</sub>, Ultraviolet absorption spectrum, Stability of concentration

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email address: mdeng@hfcas.naol.ac.cn