

二氧化碳激光光声光谱仪及其在国防军事上的应用

中国科学院长春应用化学研究所 明长江

本文介绍了二氧化碳激光光声光谱技术的特点、原理、装置以及在国防军事上的应用。如，利用二氧化碳激光光声光谱技术在激光分离铀同位素中的应用；在火箭燃料检测方面的应用；对各种爆炸气体检测的应用以及在毒剂检测方面的应用。最后，展望了该技术的发展前景。

一、光声效应和CO₂激光光声光谱仪

光声光谱是以光声效应为基础而得名。什么是光声效应？简单的说，一束光经过切光器以音频速率调制照射到密闭池子中的样品上，附在池子上的传声器就产生一个声信号，其强度取决于样品的吸收强度和入射光的辐射功率，频率相同于光束调制频率。这种光声信号是怎样产生的呢？我们知道，对于气体，如果入射光的波长与气体中某一成份的吸收线波长相同，则分子将有一定几率从一个量子态跃迁到另一个量子态（具有较高能级），由于分子间频繁的碰撞，较高量子态的能级以很大的（或全部的）几率转变为气体分子的动能，而以很小的几率（或没有）以自发辐射形式放出，所以吸收的能量主要转变为气体的热能而导致温度上升，因而导致密闭池中气压的增加。当气体受光周期性辐照时，引起池内温度按调制频率作周期性波动，即压力作相应胀缩，产生了声信号，可用传声器检测。这种对光声效应的理论解释是众所周知的^[1, 2, 3]。

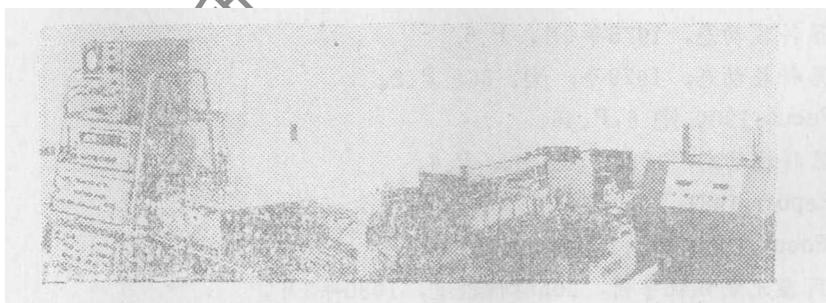


图1 二氧化碳激光光声光谱仪 A.记录系统(x-y记录仪示波器、频率计及锁定放大器)；B.CO₂激光器
和光声池(CO₂激光器、电源、光声池、机械扫描
及CO₂激光谱线分析仪)

收稿日期：1980年11月29日。

CO₂激光光声光谱仪主要由连续波可调谐CO₂激光器、光声池和数据记录系统组成^[4]，图1为实物照片图，图2为结构原理图。

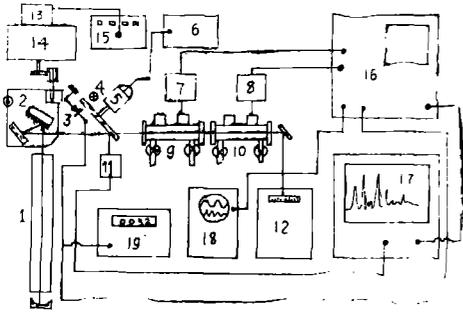


图2 CO₂激光光声光谱仪原理结构图

1.CO₂激光器；2.光栅转台；3.硅光电池；4.小灯泡；5.步进电机；6.晶体稳频切光器电源；7及8为光声池前置电路及衰减器；9及10为光声池（B及A）；11.功率计探头；12.CO₂激光谱线分析仪；13.可逆电动机；14.变速箱；15.扫描电路控制器；16.锁定放大器；17.x-y函数记录仪；18.双线示波器；19.数字频率计

不锈钢加工的光声池，窗口材料选择 ZnSe或BaF₂。

(三) 数据记录系统。记录数据的方法很多，基本方法如下：来自传声器的信号经锁定放大器处理，以增大信噪比，采用双光路方法（或差动法）消除光声池内本底噪声；关于数据储存与显示方案也很多，包括图纸记录如函数记录仪到模拟微型计算机。

每次测量应先开机预热15分钟，待仪器处于稳定状态后，清洗光声池，扫一遍本底，看两池A—B基像如何，本底信号达到要求后，可注样扫描出谱，如图3所示。图中a为功率计测得的激光器谱线的功率谱，b为乙烯样品的激光光声光谱。



图3 乙烯的激光光声光谱图

预计1981年国内将有产品供应。该仪器适用于科研、生产和国防军事部门，是一种新型的分析和研究工具。

二、CO₂激光光声光谱在国防军事上的应用

由于利用CO₂激光光声光谱技术检测污染气体和爆炸气体方法简单、灵敏度较高^[8,9]，因此，CO₂激光光声光谱技术在国防军事上得到了应用，下面仅就几个方面介绍如下。

(1) 在激光分离铀同位素上的应用

(一) 可调谐CO₂激光器。最好采用钢支架外腔或内腔式调谐的CO₂激光器，在9~11微米波段范围内能选频70~100条线；激光器最好带有稳频装置，激光谱线能自动扫描，其单线功率要大于百毫瓦，激光谱线采用CO₂激光谱线分析仪进行监测，可准确测定各条激光谱线波长。

(二) 光声池。光声池是光声光谱仪的核心部件，它包括装有红外窗口的样品池和传声器。检测气体的光声池一般分为两种，即共振式光声池和非共振式光声池。关于光声池的设计及理论考虑已有详细报导^[5,6]，通常要求：(a)与外界噪音隔绝；(b)光束与池壁及窗口相互作用时，来自外界的光声信号应最小；(c)池壁应光滑有足够厚度，径向尺寸要小；(d)传声器的位置要合适，以达到最高的检测灵敏度；(e)窗口材料对光的透射率要高。目前，通常采用硬质玻璃或

以前，CO₂激光光声光谱仪是研究工作者自行装配设计的，直到最近国外才刚刚出现商品仪器；科学院长春应化所光声光谱组于1980年已研制出CO₂激光光声光谱仪^[7]，长春第一光学仪器厂已开始生产这种仪器，

利用铀的挥发性化合物实现激光分离铀同位素的实验工作,已在许多国家广泛进行^[10,11]。美国洛斯阿拉莫斯实验室及加勒特公司自1972年以来,便开展了这方面工作。西德巴特尔研究所^[12]、苏联光谱学研究所等也侧重考虑分子体系。采用分子体系与红外激光器分离铀同位素的优点是显而易见的^[13],首先是低沸点铀化合物的蒸汽获得极为方便,对分离装置的材料要求不高,操作方便;其次是分子化合物的振动光谱均在红外,红外波段铀化合物同位素的光谱位移可利用CO₂激光声光谱进行测量,这为分离铀化合物的分析工作带来极大的方便,如果结合质谱分析,利用激光声光谱技术可以全面检测激光分离铀同位素的情况。

这种方案的前提是,首先要合成9~11微米波段有吸收的铀化合物(挥发点低、易于合成、相对稳定),然后利用CO₂激光声光谱仪测定化合物的吸收情况,根据吸收情况进行选择激发。如美国西北大学化学系^[14],他们从六甲氧基铀[U(OCH₃)₆]出发进行了实验。表1列出了他们的实验数据。同样,美国埃克森公司^[15]利用六氟乙酰基丙酮四氢吡喃铀酰化合物[UO₂(hfacac)₂·THF]进行了实验,其结果列于表2。D.M.Cox及J.Elliott等人^[16]对UF₆的ν₃带及二元组合带的红外光谱进行了研究,将UF₆的二元组合吸收带列于表3,由表3可见,UF₆二元组合带吸收波段在CO₂激光发射波段内,因此,采用CO₂激光声光谱可以开展此方面的研究工作。

表1 U(OCH₃)₆的辐照实验*

实验号	激光线	激光频率(厘米 ⁻¹)	浓缩因子
1	P(24)	940.56	0.9975(22)
2	P(32)	933.01	1.0000(20)
3	P(36)	929.02	1.0053(17)
4	P(38)	927.04	1.0315(46)
5	p(38)	927.04	1.0171(26)
6	P(38)	927.04	1.0237(27)
7	P(38)	927.04	1.0183(26)
8	P(38)	927.04	1.0258(30)
9	P(40)	924.98	1.0108(27)

*浓缩因子 = (²³⁵U/²³⁸U)_{最终} / (²³⁵U/²³⁸U)_{最初} 用1.5%²³⁵U进行实验。

表2 同位素选择实验使用的同位素及激光跃迁

同位素	丰度	CO ₂ (TEA) 激光跃迁
	(氧实验)	(10.6微米带)
²³⁸ U ¹⁶ O ¹⁶ O(hfacac) ₂ ·THF	48	p(6) 峰吸收
²³⁸ U ¹⁶ O ¹⁸ O(hfacac) ₂ ·THF	40	p(26) 峰吸收
²³⁸ U ¹⁸ O ¹⁸ O(hfacac) ₂ ·THF	12	
	(铀实验)	
²³⁸ U ¹⁶ O ¹⁶ O(hfacac) ₂ ·THF	47	p(10) (红的一侧)
²³⁵ U ¹⁶ O ¹⁶ O(hfacac) ₂ ·THF	53	p(4) (兰的一侧)

表3 UF₆二元组合带的吸收系数

组合带	天然铀(厘米 ⁻¹) U (峰值)	铀-235 ν (峰值) (厘米 ⁻¹)	吸收系数 α(厘米 ⁻¹ 托 ⁻¹)	同位素位移 Δν _i (厘米 ⁻¹)
ν ₁ + ν ₃	1291.4	1291.9	1 × 10 ⁻³	0.5
ν ₂ + ν ₃	1157.3	1157.8	1.1 × 10 ⁻³	0.5
ν ₁ + ν ₄	853	853.2	1.6 × 10 ⁻⁴	0.2
ν ₃ + ν ₅	821.2	821.7	4.5 × 10 ⁻⁴	0.5
ν ₂ + ν ₄	719.2	719.4	1.6 × 10 ⁻⁴	0.2
ν ₂ + ν ₆	677.4	677.4	2.1 × 10 ⁻³	0

(2) 在火箭燃料检测方面的应用

胂、一甲胂及偏二甲胂等化合物都广泛地被用做火箭燃料，由于火箭燃料的挥发性高、毒性较大，这在日常处理中给库房和发射井的工作人员带来了很大的危害^[17]，为减少对人体的危害，必须寻找一种检测有害气体的方法，以随时通风放进新鲜空气。采用常规的方法检测胂燃料，无论是灵敏度还是特效性都是不够的^[18, 19]。CO₂激光光声光谱技术是很适合的，因为CO₂激光的输出在9~11微米，在这个波段内来自大气中的水蒸汽、二氧化碳和其他成份的干扰减到最小，而胂、甲胂、偏二甲胂以及他们在空气中的氧化产物二甲胺、三甲胺和甲醇等在这个波段范围内都有特征吸收峰，因此，利用CO₂激光光声光谱可以很容易测定上述化合物的吸收系数，文献[17]中列出了这些化合物的吸收系数，During^[20]指出骨架拉伸振动决定甲胂吸收在10.1~10.7微米，NH₂固定振动表明胂的吸收在10.1~10.9微米内，这是During等人对甲胂的振动中心确定在11.26微米而定的。During及Harris^[21]提出偏二甲胂中CH₃反对称固定振动波长为9.43微米及9.69微米，因此，一般认为在9.4微米激光带的吸收是CH₃固定振动，在10.4微米激光带的吸收与NH₂固定振动R分支相符，During及Harris^[22]提出了对偏二甲胂检测波长为10.84微米。

CO₂激光光声技术对于火箭燃料检测不仅灵敏度高（检测到30ppb）检测速度快，而且方法简单有实用价值。关于这方面工作国外已有报导^[17]。

(3) 对各种爆炸气体检测方面的应用

利用CO₂激光光声光谱检测爆炸气体（炸药）特别适用于飞机场、火车站、库房及有关国防军事单位，在CO₂激光发射的9.6微米及10.6微米带可检测的爆炸气体有乙二醇二硝酸酯、2,4-间硝基甲苯、硝化甘油、环己烷及二甲胺等，关于这方面工作国外已有详细报导^[23]。

表4 各种爆炸气体的最小抗干扰检测浓度

爆炸气体	光波波长(微米)	最小检测浓度(PPb·w)
乙二醇二硝酸酯	9.6P (14)	8.26
硝化甘油	9.6P (14)	0.23
2,4-间硝基甲苯	9.6P (16)	0.50
环己烷	9.6P (10)	20.2
二甲胺	9.6P (30)	25.3

由表可见,在有干扰情况下CO₂激光光声技术对爆炸气体可检测到ppb的浓度。

(4) 在毒剂检测方面的应用

在战场上,当敌人施放化学毒剂后,首先要检测出是什么毒剂?只有检测的速度快、准确,才能使战士不被伤害,在很短的时间内戴上防毒面具或采取相应的防护措施。

常规的检测化学毒剂的方法现在已跟不上战时的需要,因此,在防化武器上提出了快速而准确的检测毒剂的报警仪器。当前,利用激光光声技术和激光遥测技术相结合的方法来检测各种毒剂在国外已受到重视。特别是将CO₂激光光声光谱仪装在检测车上,战时作为定点检测车是很适用的。

利用CO₂激光光声光谱技术检测毒剂的主要原因是,该法检测速度快、灵敏而准确,在9~11微米CO₂激光发射波长内,大部分化学毒剂在此波段都有吸收。表5~6列出了各种化学毒剂的吸收波长及有关吸收系数。

表5 GA、GB、GD和GF化学毒剂的吸收波长及吸收系数

毒剂物质	吸收波长(微米)	波数(厘米 ⁻¹)	吸收系数(厘米 ⁻¹ 大气压 ⁻¹)
GA	9.56	1046.3	9.18
	11.23	800.6	0.117
GB	9.77	1023.8	14.7
	9.20	1086.7	0.132
GD	9.79	1021.3	11.0
	10.51	951.7	0.235
GF	9.77	1023.8	11.0
	10.29	972.0	0.323

表6 有关化学毒剂的吸收波段

毒剂物质	吸收波数(厘米 ⁻¹)
二甲胺基氟磷酸乙酯	1020~1040
甲基氟磷酸异丙酯	922~1015
甲基氟磷酸异乙酯	918~1015
芥子气	1220
双光气	810~940
苯氯乙酮	820~975
溴化氯	1221
亚当氏剂	1028~1067

特别应当指出的是,塔崩、沙林及梭曼等神经性化学毒剂,其分子中P-O-C(直链)在1050~980厘米⁻¹波段内呈强吸收,因此,采用CO₂激光光声光谱技术检测这类化学毒剂是比较适宜的。

三、结束语

1. CO₂激光光声光谱的特点

①高分辨率及高灵敏度。只需要少量样品,适于检测浓度极低气体的微弱吸收。一般灵敏度可达10PPb。

②分析对象广泛。适于物理、化学、生物及医学等诸领域的各种样品的检测。

③操作简便。对样品没有特殊要求,在较短时间内即可熟悉操作,方法简单易于进行。

④分析周期短。只需几分钟,有利于分析大批试样,是一种新型的分析和研究工具。

2.激光光声光谱在国防军事上应用的前景

鉴于光声光谱的特点,目前已在许多领域获得应用。前不久美国已经出现商品仪器,很快我国也会有商品仪器供应市场,因此,我们认为,随着激光技术、电子技术和光谱技术的发展,激光光声光谱将会成为更加先进的通用技术,尤其在国防军事上的应用已受到重视,结合国内的具体情况,CO₂激光光声光谱仪可以做为一种激光检测兵器适用于原子能、炮兵,及防化兵等有关国防军事部门应用,并能显示出独特的优越性。

总之,光声光谱是近年来重新复活和发展起来的一种新技术,其特点显著,应用广泛,已受到国防军事部门的重视。CO₂激光光声光谱仪是一种良好的新仪器,因此,在国内很多单位开展了此方面的应用和研究工作,并已获得了可喜的结果。无疑,这对推广到国防军事部门上使用是一个良好的开端。可以期望,随着这些单位的密切配合和积极努力,CO₂激光光声光谱会在我国早日开花结果,不久,将会在我国国防事业和四化建设中发挥作用。

参 考 文 献

- [1] 明长江等,“国外化学”,1980,第四集。
- [2] A. Rosencwaig, Phys. Today., 1975, Vol. 28, P. 23.
- [3] 横山友,化学の领域,1977, Vol. 31, P. 1091.
- [4] A. Rosencwaig, Rev. Scien. Instrum., 1977, Vol. 48, P. 1133.
- [5] A. Rosencwaig, Appl. Opt., 1973, Vol. 12, P. 2974; 1976, Vol. 15, P. 2405.
- [6] H. S. Bennett, Appl. Opt., 1976, Vol. 15, P. 347.
- [7] 陈传文等,“激光”,待发表,1981。
- [8] L. B. Kruuzer, Science, 1971, Vol. 173, P. 45.
- [9] L. B. Kruuzer, Science, 1972, Vol. 177, P. 374.
- [10] B. C. Летохов, Квантовая Электроника, 1976, № 2, P. 248; № 3, P. 485.
- [11] Б. Е. Явелов, Атомная Техника за рубежом, 1976, № 3, P. 33.
- [12] 谢培智,外国尖端技术资料,1976, Vol. 6, P. 42.
- [13] Jetter, H. Report, 1975, AED - Conf - 75 - 531 - 001.
- [14] J. Amer. Chem. Soc., 1979, P. 1036.
- [15] Science, 1979, Vol. 205, P. 27.
- [16] D. M. Cox, Spectrosc. Lett., 1979, Vol. 12, P. 275.
- [17] G. L. Loper, Appl. Opt., 1980, Vol. 19, P. 2726.
- [18] G. L. Loper, Aerospace corp Report, TR - 0079, 1979, (4970 - 507 - 2).
- [19] G. L. Loper, Aerospace corp Report, TR - 0080, 1980, (5970 - 09 - 2).
- [20] J. R. During, J. Chem. Phys., 1966, Vol. 44, P. 4238.
- [21] J. R. During, J. Chem. Phys., 1969, Vol. 50, P. 1449.

(下转57页)

激光干涉滤光片用HWB₅红外玻璃

1.06微米窄带干涉滤光片能屏蔽其它光，只留一条透过1.06微米波长的狭缝。用一般光学材料为基镀若干层膜可满足要求，但在0.88微米以前有一透过次峰。继续镀膜虽然可以消除次峰，然而却严重降低了1.06微米的透过率。使用透红外玻璃就能简化镀膜工艺，提高激光干涉滤光片的性能。也可探索用此红外玻璃为基，直接镀膜。

使用这种红外玻璃，要求它在1.06微米以前起波越晚越好，在0.88微米以前不透过，而在1.06微米处的透过率必须达82%以上，并应有好的化学稳定性和高的机械强度。

我厂研制的HWB₅玻璃，基本满足上述要求，其物化性能如下：

1. 光谱透过特性曲线见图，本曲线用日本岛津IV-50型分光光度仪测定；

2. 线膨胀系数： $96.72 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ (20°C ~ 120°C)；

3. 化学稳定性：耐酸3类，耐潮B级；

4. 玻璃软化温度： 582°C ；

5. 显微硬度： 477.47 千克/毫米²；

6. 比重： 2.68 克/厘米³；

7. 折射率 n_{T} ： 1.5298 。

(208厂供稿)

(上接11页)

[22] J. R. During, J. Chem. Phys., 1969, Vol. 51, P. 4457.

[23] R. A. Crane, Appl. Opt., 1978, Vol. 17, P. 2097.