

## 基于准分子激光器火焰中 OH 自由基测量技术研究

刘 宇, 刘文清\*, 阚瑞峰, 司福祺, 许振宇, 胡仁志, 谢品华

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 国家环境光学监测仪器工程技术研究中心, 安徽 合肥 230031

**摘 要** 介绍了利用 XeCl 准分子激光器作为光源, 测量酒精喷灯火焰中 OH 自由基浓度的实验方法与结果分析。以 XeCl 准分子激光器作为光源, 采用 Herriott 结构多次反射池扩展光程至 2 560 m, 利用酒精喷灯作为 OH 自由基发生器, 使用光谱分辨率为 3.3 pm 的高分辨中阶梯光栅光谱仪作为光谱采集系统。详细描述了应用不包含 etaloning 结构的 XeCl 准分子激光器作为光源的原因, 如何去除 XeCl 准分子激光器反应腔腔体中的水汽干扰等。选取 308.145~308.175 nm 波段范围对 OH 自由基浓度进行了反演, 并与利用氙灯作为光源测量酒精喷灯中 OH 自由基浓度的结果进行了对比。

**关键词** XeCl 准分子激光器; etaloning 光谱结构; OH 自由基

**中图分类号:** O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)11-2897-05

### 引 言

在地球的低层大气层和中间层的大气化学研究<sup>[1]</sup>中, OH 自由基的研究位于最重要的地位。在中纬度地区, 夏季正午, 大气中 OH 自由基的浓度含量最高约为 0.1 pptv, 冬季正午可能达到数十 pptv<sup>[2]</sup>。相比于大气中的 O<sub>3</sub> 而言, OH 自由基的浓度要比 O<sub>3</sub> 小 5 个数量级, 但 OH 自由基的氧化性要比 O<sub>3</sub> 大 6 个数量级<sup>[3]</sup>。

19 世纪 60 年代, OH 自由基在对流层中的作用首次被发现。从那时起, 很多科学家就在为研究对流层中 OH 自由基的含量做着大量的工作, 在这段时间里, OH 自由基的探测下限大约为 0.1 pptv, 也就是 10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>。目前, OH 自由基的探测下限约为 10<sup>5</sup> cm<sup>-3</sup><sup>[4]</sup>。

与此同时, OH 自由基在平流层与中间层的测量已经通过火箭和气球作为载体研究的非常充分<sup>[5]</sup>。但对流层中 OH 自由基浓度的测量是非常困难的, 大量的实验表明, 不确定性和几乎不可重建的实验给测量带来了巨大的困难。直到 1988 年 Platt 先生指出: 在自然环境中的测量, 由于对光子影响的考虑不足是引起计算结果存在巨大误差的原因<sup>[6]</sup>。从此, 在大气化学中对 OH 自由基的理论计算才被引入到实际测量中来。

在使用氙灯作为光源进行测量时, 氙灯的波段范围为

250~2 000 nm, 实验所采用的光谱仪使用中阶梯光栅进行分光。中阶梯光栅是采用多衍射级次的衍射对光谱进行分光, 实际测量到的光谱是由不同波段的光衍射叠加而成。因此必须在光谱仪入射狭缝前放置滤光片滤除 307~309 nm 波段范围外的全部光线, 否则其他波段衍射的光线会对测量结果产生巨大影响。这要求滤光片的带宽范围很窄且透过率很高, 这样才能保证其他波段光线的影响被降至最低且光强可以满足测量需求; 同时, 滤光片必须与入射光线完全垂直, 这样才能保证光线准直。采用 XeCl 准分子激光器作为光源, 可以保证工作波段光谱在 307~309 nm 之间甚至更小, 这样, 就可以不用滤光片进行波段选择, 减小由于实验器材所引起的系统误差。本工作利用差分吸收光谱(DOAS)技术, 利用 XeCl 激光器对火焰中的 OH 自由基进行测量, 并对使用激光器产生的问题进行了分析改进。最终对燃烧火焰中产生的 OH 自由基进行了测量, 并与之前的实验进行了对比<sup>[7]</sup>, 为日后进行大气中 OH 自由基的在线测量打下基础。

### 1 工作原理

#### 1.1 差分吸收光谱技术简介<sup>[8]</sup>

差分吸收光谱技术是利用各种痕量气体在紫外/可见波段的特征吸收对各种痕量气体进行测量。其基本的原理是 Lambert-Beer 定理

收稿日期: 2011-12-30, 修订日期: 2012-03-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(61108031)资助

作者简介: 刘 宇, 1981 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: yliu@aiofm.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\sum_1^n [\sigma_i(\lambda) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)] N_i L\right\} + B(\lambda) \quad (1)$$

其中  $I_0(\lambda)$  为原始光强,  $\sigma_i(\lambda)$  为第  $i$  种气体分子的吸收截面,  $\epsilon_M(\lambda)$  为瑞利散射系数,  $\epsilon_R(\lambda)$  为米散射系数,  $N_i$  为第  $i$  种气体分子在光程上的平均浓度,  $L$  表示光程,  $i$  表示的是测量气体的种类数,  $B(\lambda)$  为各种噪声的影响之和。

## 1.2 高分辨 OH 自由基吸收截面的获得<sup>[7]</sup>

在先前的实验过程中, 已经对 OH 自由基在 308 nm 附近的吸收峰进行了展宽计算, 获得了高分辨 OH 自由基标准吸收截面, 在此不再赘述, 仅给出结果。

得到的 OH 自由基高分辨吸收截面如图 1 所示。

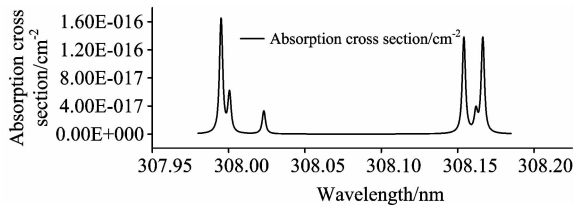


Fig. 1 High resolution cross section of OH radicals around 308 nm

## 2 实验部分

### 2.1 XeCl 准分子激光器

根据 OH 自由基在 308 nm 附近的特征吸收峰, 选择 XeCl 准分子激光器作为光源。该激光器总带宽大约为 0.3 nm, 每个脉冲大约产生  $10^{17}$  个光子 ( $10^{17}$  photons · pulse<sup>-1</sup>), 脉冲能量约为 70~80 mJ · pulse<sup>-1</sup>, 激光器的重复频率在 1~80 Hz 内可调节, 激光器发散角为  $3 \times 3$  urad。可以满足对 OH 自由基特征吸收峰测量需求。

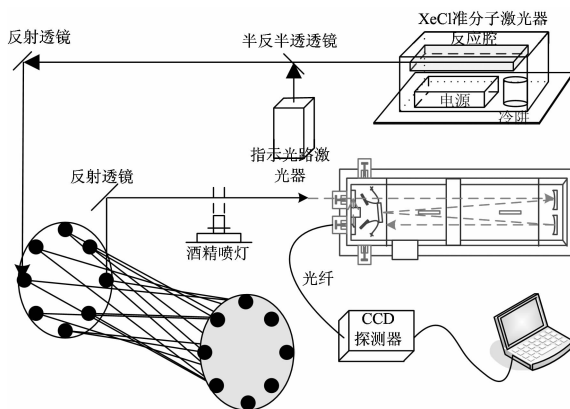


Fig. 2 System to measure OH radicals

标准的 XeCl 激光器会在发射窗口处增加 etaloning 结构透镜, 目的是为了能够对激光器的输出波长进行选择, 利用 LIF 方法对 OH 自由基和其他痕量气体进行测量<sup>[9]</sup>时, 增加 etaloning 结构透镜对测量结果准确度的提高具有很好的效果。增加 etaloning 结构透镜后, XeCl 准分子激光器的输出激光光谱如图 3 所示。

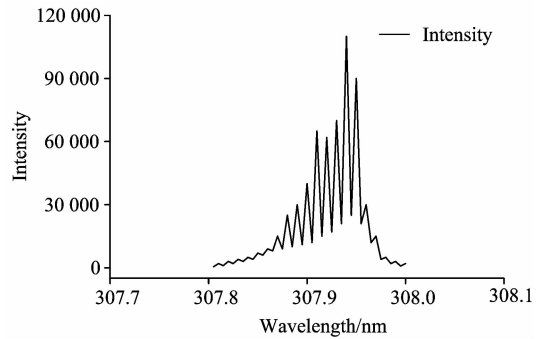


Fig. 3 The spectrum of XeCl excimer laser with spectral etaloning which is measured

从 OH 自由基特征吸收谱线(图 1)中可以知道: OH 自由基在 308 nm 附近的特征吸收峰的半高全宽(FWHM)只有 0.01~0.015 nm, 而增加了 etaloning 结构的激光器输出光谱产生的 etaloning 结构的光谱分辨率也在 0.01 nm 左右。因此, 在利用 DOAS 方法测量 OH 自由基时, 增加了 etaloning 结构透镜后, XeCl 准分子激光器的发射光谱结构与 OH 自由基的标准吸收截面近似, 会给测量结果带来误差。

由于 XeCl 准分子激光器的 etaloning 结构透镜是外置的, 因此可以考虑去除 etaloning 结构透镜, 去除 etaloning 结构后的 XeCl 准分子激光器输出光谱如图 4 所示。

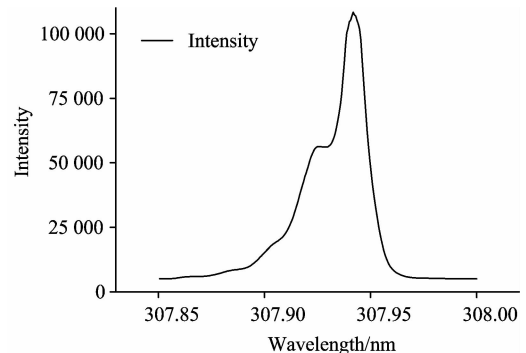


Fig. 4 The spectrum of XeCl excimer laser without spectral etaloning

根据文献[1]中的记载, XeCl 准分子激光器在 307.8~308.2 nm 的输出光谱如图 5 所示。

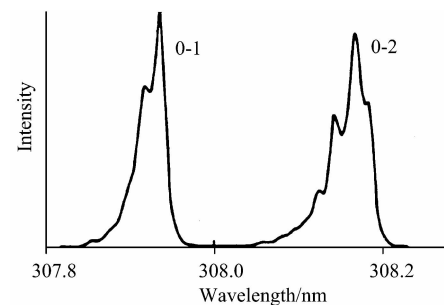


Fig. 5 The spectrum of XeCl excimer laser near 308 nm

实际测量到的 XeCl 准分子激光器的光谱中明显含有了很高浓度的 OH 自由基。具体分析, 原因有两种:

(1) 在 XeCl 准分子激光器灌注气体之前, 反应腔内的水汽没有完全去除。

(2) XeCl 准分子激光器所使用的反应气体为 Xe 气和 HCl 气体, HCl 气体虽然是由高压钢瓶存放, 但 HCl 极易吸收空气中的水分子形成盐酸; 同时, 在灌制钢瓶气之前, HCl 气体没有经过完全干燥, 本身就含有一定量的水。

因此, 在 XeCl 准分子激光器运行时, 反应腔腔体内的高压放电探头释放出的高电压电解了反应腔腔体内的水汽, 形成了大量的 OH 自由基。

为解决反应腔腔体内的水汽问题, 采取以下两种方式去除水汽。

(1) 在充入反应气体之前, 先用高压泵将腔体抽真空, 同时利用热风枪对整个激光器反应腔腔体进行干燥, 干燥时间约为 40 min。

(2) 为去除 HCl 气体中的水汽, 在 HCl 气体进入腔体之前, 先经过自制冷阱<sup>[10,11]</sup>, 冷阱采用直径 1 cm 的黄铜管制作, 总长度约 1.5 m。冷阱中充入液氮(-196 °C), 保证冷阱工作温度在-100 °C 左右, 去除水汽。

去除水汽后的 XeCl 准分子激光器输出光谱如图 6 所示。

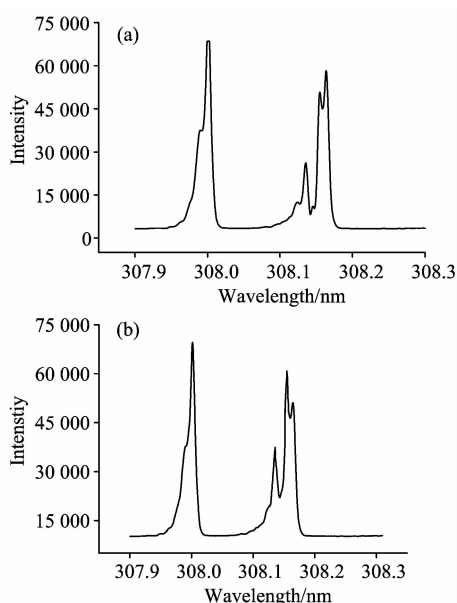


Fig. 6 The spectrum of XeCl excimer laser near 308nm with water (a); the spectrum of XeCl excimer laser near 308 nm without water(b)

图中可以看出, 反应腔腔体内的水汽得到了很好的去除。

采用 XeCl 准分子激光器暂时还不能进行长时间的 OH 自由基自动监测。因为该激光器反应腔腔体采用的是聚四氟乙烯材料, 此种材料的分子间隙大于水分子直径, 因此, 激光器在工作大约 3 h 后, 腔体内又会积累一定浓度的水汽, 对测量产生影响。

## 2.2 开放式大口径多次反射池

本实验中所采用的开放式大口径多次反射池使用的是 Herriott 型结构的多次反射池, 其表面镀膜是由氟化钙、氟

化镁等多种介质膜组成的复合膜。因此, 该多次反射池可以同时反射波长为 308 和 635 nm 的光, 分别用于紫外 OH 自由基测量光的多次反射和可见指示光的多次反射。

该开放式大口径多次反射池的基长为 20 m, 并在通用 Herriott 型多次反射池光线的出射口出安装一个紫外角反射镜以抑制基长过长时空气湍流效应对光路的影响, 同时将多次反射池的有效光程提高一倍。因此, 该多次反射池的有效光程为

$$L = 20(\text{多次反射池基长}) \times (N(\text{总反射次数}) \times 2 - 2) \times 2(\text{角反射器增加光程}) \quad (3)$$

由于受激光器发散角的影响, 本实验中, 使用多次反射池将总光程调整在 2 560 m。

## 2.3 光谱仪

光谱仪与文献[7]中使用光谱仪一致, 光谱分辨率为 3.3 pm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反演波段的选择

根据最小二乘法的算法原理, 统计量越多, 也就是拟合的点越多, 计算结果越精确。因此, 对于 OH 自由基的监测来说, 在 308 nm 附近的 6 个特征吸收峰都使用进行拟合最好。但是从实际情况(如图 7 所示)来看, XeCl 准分子激光器的输出光谱分为两个部分, 前半部分的波长在 307.90~308.02 nm 之间, 在此区间内, 存在 OH 自由基的特征吸收峰, 但吸收峰已接近准分子激光器发射谱线的末端, 不利于 OH 自由基吸收的计算, 若将此波段也带入 OH 自由基的计算, 会影响整体的计算精度。因此, 只能选取 OH 自由基在 308.153 8, 308.161 7 和 308.166 2 nm 这三个特征吸收峰来进行 OH 自由基浓度的拟合。

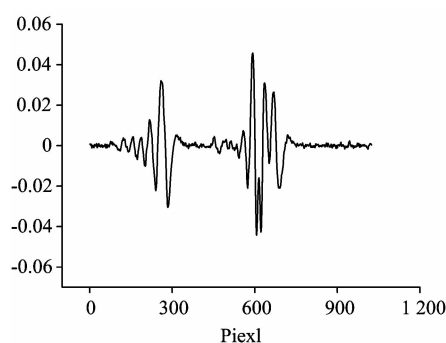


Fig. 7 The optical density of OH radicals

### 3.2 数据分析

#### 3.2.1 利用 XeCl 准分子激光器测量酒精喷灯中的 OH 自由基浓度的计算

实验计算结果如图 8 所示, 图 8(a) 是测量灯谱和有 OH 自由基吸收的测量光谱, 其中实线部分为测量灯谱, 虚线部分为有 OH 自由基吸收的测量光谱; 图 8(b) 中, 实线部分是 OH 自由基参考谱, 虚线部分是扣除了 XeCl 准分子激光器光谱结构的谱。图 8(c) 是计算结果的剩余噪声, 约为 1.5%。

又因为酒精喷灯火焰直径约为 2.5 cm, 因此, 酒精喷灯火焰中的 OH 自由基浓度约为 16 ppm。

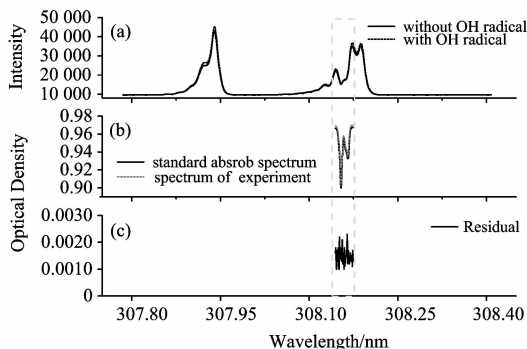


Fig. 8 DOAS fitting by choosing the appropriate fit area

在之前的实验<sup>[7]</sup>中, 采用过氙灯作为光源对酒精喷灯火焰中的 OH 自由基进行过测量, 酒精喷灯火焰中的 OH 自由基浓度约为 13 ppm, 剩余噪声约为 2‰。测量结果如图 9 所示, 其中, 图 9(a)中的空心圆圈点线是以 XeCl 准分子激光器作为光源时的反演光学厚度(OD); 图 9(b)中的空心圆圈点线是以氙灯作为光源时的反演光学厚度(OD), 图 9(a)和图 9(b)中的实心三角形点线是 OH 自由基在 308.15 nm 附近的标准差分吸收截面。

对两次实验结果选择相同的反演波段进行分析。从实验结果的分析可以得到:

(1) 利用 XeCl 准分子激光器作为光源测量到的酒精喷

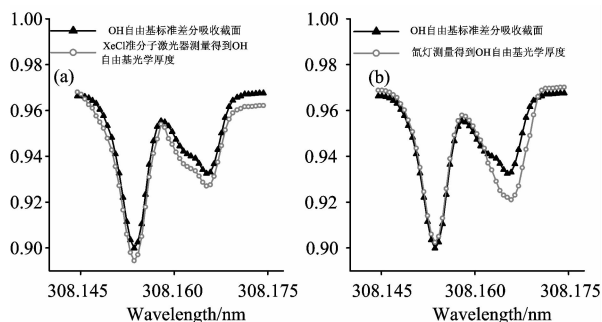


Fig. 9 Results of the experiments by using XeCl laser as light source (a) and Xe lamp as light source (b)

## References

- [1] Mount George H. Journal of Geophysical Research, 1992, 97(D2): 2427.
- [2] Martin Hausmann, Uwe Brandenburger, Theo Brauers. Journal of Geophysical Research, 1997, 102(D13): 16011.
- [3] Dorn H P, Brandenburger U, Brauers T, et al. J. Atmos. Sci., 1995, 52: 3373.
- [4] Uwe Brandenburger, Theo Brauers, Hans-Petr Dorn. Journal of Atmospheric Chemistry, 1998, 31: 181.
- [5] Eric Schlosser, Birger Bohn, Theo Brauers. Atmos. Chem., 2007, 56: 187.
- [6] Platt U, Rateike M, Junkermann W. J. Geophys. Res., 1988, 93: 5159.
- [7] LIU Yu, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng(刘宇, 刘文清, 阚瑞峰). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2011, V31(10): 2659.
- [8] Platt U, Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications ISBN: 978-3-540-21193-8, 2008, 137.
- [9] James D Ayers, Randy L Apodaca, William R Simpson, et al. Applied Optics, 2005, 44(33): 7239.

灯火焰中的 OH 自由基浓度为 16 ppm, 利用氙灯作为光源测量到的酒精喷灯火焰中的 OH 自由基浓度为 13 ppm。

(2) 利用 XeCl 准分子激光器作为光源测量结果的反演误差大约在 1.5‰, 利用氙灯作为光源的测量结果的反演误差大约为 2‰。

从实验结果来看, 利用 XeCl 准分子激光器测量到的火焰喷灯中的 OH 自由基的含量明显要高出利用氙灯作为光源所得到的测量结果, 产生误差的原因可能有如下几个方面:

(1) 虽然采用了冷阱工艺对激光器充入反应气体进行了控制, 抑制了水汽的进入, 但还没有完全去除反应腔体内水汽的干扰。

(2) 利用氙灯作为光源, 其光谱范围较宽, 因此可以选取多个 OH 自由基的特征吸收峰进行浓度反演; 而采用 XeCl 激光器作为光源时, 可用来进行 OH 自由基浓度反演的特征吸收峰要少于利用氙灯作为光源时的特征吸收峰条数, 因此, 在反演过程中, 产生的算法误差对计算结果产生了影响。

(3) XeCl 准分子激光器反应腔体内的高压电极有数十个之多, 是否会因为某个或某些电极的密封性能不完整, 电离了大气中的水汽, 对 OH 自由基的测量产生干扰。对于此问题, 可以在之后的实验中展开进一步的工作。

## 4 结论

采用 XeCl 准分子激光器作为光源进行 OH 自由基的测量, 在国内还是先例。在与先前进行的实验<sup>[7]</sup>相比, 采用激光器作为光源, 得到了相应的实验波段, 去除了因使用氙灯作为光源而必须采用滤光片扣除其他波段对反演结果的影响, 简化了实验器材。从实验结果上来看, 与采用氙灯作为光源比, 因激光器可能在反应腔体内存在水汽、反演时选取的特征吸收峰少于采用氙灯作为光源时的特征吸收峰等, 因此具有一定的实验误差。但从激光器本身的稳定性、重复性来看, 都要比采用氙灯要好, 氙灯由于其本身波段范围较宽和自身固有光谱结构的影响, 反演误差约在 2‰, 而 XeCl 准分子激光器的实验反演误差只有 1.5‰。在对 XeCl 准分子激光器进行进一步改进之后, 实验结果一定能够得到进一步的提高。

- [10] JIANG Bai-li, BI Tong, JI Yan-hong(蒋百里, 毕彤, 纪彦宏). Environmental Protection Science(环境保护科学), 1993, (4): 16.
- [11] LI Hai-tao, LI Xiu-ying, ZHANG Li-jun(李海涛, 李秀英, 张丽君). Analytical Instrumentation(分析仪器), 1981, 4: 116.

## Measurement of OH Radicals in Flame with XeCl Excimer Laser

LIU Yu, LIU Wen-qing\*, KAN Rui-feng, SI Fu-qi, XU Zhen-yu, HU Ren-zhi, XIE Pin-hua

National Engineering and Technological Research Center for Environmental Optic Monitoring Instrument, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

**Abstract** The present paper describes how to measure OH radicals in the flame of alcohol burner flame by using XeCl excimer laser. The instrument consists of a XeCl excimer laser as light source, a multiple-reflection cell with whole path length of light achieving 2 560 meters, and a double pass high resolution echelle spectrometer with resolution 3.3 pm. This paper describes the reason for using the XeCl excimer laser without spectral etaloning and how to get rid of the water in reactor chamber. The results of the experiment get some absorption peak of OH radicals from 308.145 to 308.175 nm. By choosing the appropriate fit area and fitting, the results contrast with the measure data by using Xe lamp as light source.

**Keywords** XeCl excimer laser; Spectral etaloning; OH radicals

(Received Dec. 30, 2011; accepted Mar. 10, 2012)

\* Corresponding author

---

### 关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们,本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来,进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法,决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇,在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

1. 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10%的稿件,请您不要投稿。

作者在投稿后,将会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在 10 天之内没有收到您的审稿费,被视为自动放弃,本刊不再受理。汇款时,请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息,以便准确寄回发票。

汇款方式(在附言里写明审稿费):

邮局汇款:北京市海淀区学院南路 76 号,《光谱学与光谱分析》期刊社(收)

邮政编码:100081 联系电话:010-62181070, 62182998

电子邮箱: [chngpxygpfx@vip.sina.com](mailto:chngpxygpfx@vip.sina.com)

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日