

文章编号: 1001-4322(2003)09-0833-03

# 利用喇曼光谱测量氧碘化学激光器 氯气利用率的实验研究\*

赵伟力<sup>1,2</sup>, 房本杰<sup>2</sup>, 王增强<sup>2</sup>, 陈方<sup>2</sup>, 张岳龙<sup>2</sup>, 多丽萍<sup>2</sup>, 桑凤亭<sup>2</sup>

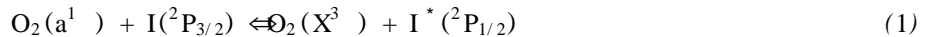
(1. 海军大连舰艇学院, 辽宁 大连 116018; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 介绍了利用自发喇曼散射光谱测量氧碘化学激光器单态氧发生器氯气利用率的原理及实验装置,并给出了在以氮气作为稀释气的0.1mol/s射流式氧发生器上测试的结果,测试相对误差小于12%。由于该方法只需要通过测量喇曼谱线相对强度之比,即可算出氯的利用率,因此不需要另外的标定实验,从而避免了因标定带来的影响。该方法减小了测试误差,简化了实验过程,提高了测试效率。

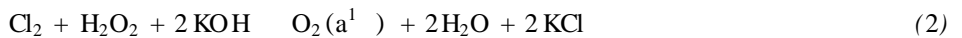
**关键词:** 喇曼散射; 氯气利用率; 氧碘激光器; 氧发生器

**中图分类号:** TN248.5 **文献标识码:** A

氧碘化学激光器的工作原理是通过氧碘共振传能来实现的,其过程为



而  $\text{O}_2(a^1)$  又是由氯气与碱性过氧化氢(BHP)溶液反应得到的



因此,对氯气的利用程度是衡量单态氧发生器以及氧碘激光器性能的一项重要指标,于是便需要找寻相应的氯气利用率的测试手段。以往常用的测试方法大都是采用吸收光谱法<sup>[1-3]</sup>来测量发生器出口气流中残余氯的含量,该方法的误差一般在20%~30%,其测试精度主要依赖于压力传感器的标定、探头线性区的标定、吸收系数的标定以及在线测量时的总体标定,由于测试环境与标定过程间存在较大的差异,比如激光能量波动、浮尘散射、窗口污染等常见问题,因此测试精度不高。另外还需要经常进行标定实验,否则即使对于同一块滤光片,也会因为放置的时间不同而造成吸收系数相差较大的情况,从而给测试结果带来较大的误差。

为此,我们采用了本文报道的实验装置,对利用自发喇曼散射光谱测试氯气利用率进行了初步探索,并给出了氯气流量为0.1mol/s射流式氧发生器的测试结果。该方法的最大优点是无需进行另外的标定实验,直接参照已知的氮气流量,通过测得的喇曼谱线相对强度之比算出氯的利用率,因此避免了许多常见实验问题的相对影响。到目前为止,利用该方法来进行氯气利用率测试的实验研究在国际上还未见报道。

## 1 测试原理

利用喇曼散射测量氯气利用率的原理是:测量氧发生器出口处的总氧含量,考察氯气与BHP溶液的反应程度。其前提是发生器要通入与氯气流量成已知比例的氮气作为实时标定气体或直接用氮气作为稀释气体。

设发生器出口处的  $\text{O}_2(a^1)$  与氮气浓度之比为  $a_1$ ,  $\text{O}_2(X^3)$  与氮气浓度之比为  $a_2$ ,而喇曼谱线的强度主要决定于散射分子的结构,每种分子有各自的喇曼散射截面,当分子之间不存在显著的分子相互作用时,喇曼谱线的强度与单位体积中所含散射物质的分子数成正比<sup>[4]</sup>,故

$$a_1 = \frac{I_{\text{O}_2(a^1)} / \text{O}_2(a^1)}{I_{\text{N}_2} / \text{N}_2}, \quad a_2 = \frac{I_{\text{O}_2(X^3)} / \text{O}_2(X^3)}{I_{\text{N}_2} / \text{N}_2} \quad (3)$$

式中:  $I_{\text{O}_2(a^1)}$ ,  $I_{\text{O}_2(X^3)}$  和  $I_{\text{N}_2}$  分别为  $\text{O}_2(a^1)$ ,  $\text{O}_2(X^3)$  及氮气的自发喇曼谱线强度;  $\text{O}_2(a^1)$ ,  $\text{O}_2(X^3)$  与  $\text{N}_2$  为相应的喇曼散射截面。发生器出口处总氧与氮气的浓度之比为

$$[\text{O}_2] / [\text{N}_2] = a_1 + a_2 \quad (4)$$

设氮、氯流量比为  $b$ ,在实验过程中氮气不参加任何反应,于是可得氯气利用率为

\* 收稿日期:2002-08-29; 修订日期:2003-04-24

基金项目:国家863计划项目资助课题

作者简介:赵伟力(1967-),女,博士,从事氧碘化学激光器诊断测试及相关基础研究;大连110-7信箱;E-mail:zhaoweili@yahoo.com.cn.

$$= \frac{N_{O_2}}{N_{Cl_2}} = \frac{N_{O_2}}{N_{N_2}} \frac{N_{N_2}}{N_{Cl_2}} = \frac{[O_2]}{[N_2]} b = (a_1 + a_2) b \quad (5)$$

式中:  $N$  为分子个数。由公式(3),(5)以及各自相应的散射截面<sup>[5,6]</sup>,可得氯气利用率

$$= (1.9 I_{O_2(a^1)} / I_{N_2} + 0.86 I_{O_2(X^3)} / I_{N_2}) b \quad (6)$$

因此,只要测得发生器出口处  $O_2(a^1)$ 、 $O_2(X^3)$  和氮气的喇曼散射光谱的相对强度,就可以由(6)式计算出氯气的利用率。

## 2 测试装置

实验是在如图 1 所示的 0.1 mol/s 的射流式氧发生器上进行的,测试所采用的实验装置如图 2 所示。光源为倍频(532nm)的 Nd:YAG 激光器,重复频率为 10Hz,脉宽 8ns,每个脉冲激光能量约为 400mJ。用一聚焦透镜将激光光束聚焦于发生器出口处,在焦点后方垂直方向收集喇曼散射信号并成像于带有 notch-filter 的  $f/6.5$  的光谱仪入口狭缝处,经光栅分光最后聚焦于 ICCD 列阵上。激光器-switch 同步输出外部触发数字延迟/脉冲发生器 DG-535,计算机控制 DG-535 的时间延迟输出,微通道增强器的探头门宽为 25ns。

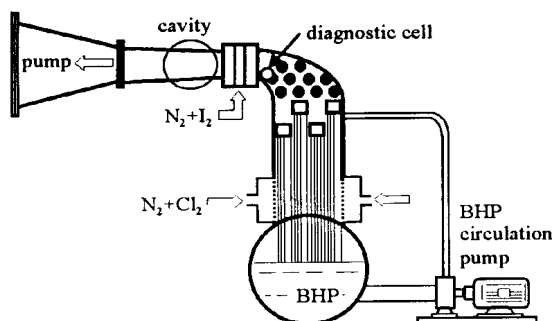


Fig. 1 Schematic illustration of Jet-SOG

图 1 射流式氧发生器示意图

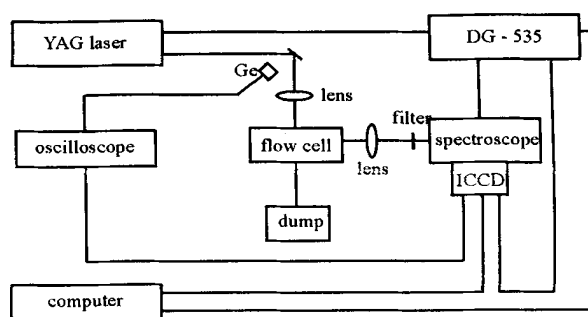


Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup

图 2 实验装置示意图

## 3 结果与讨论

### 3.1 测试结果

我们将上述实验装置用于 0.1 mol/s 射流式单态氧发生器,图 3 为测得的喇曼散射光谱。虽然低压气体的自发喇曼散射信号异常微弱,但从图 3 可见,  $O_2(a^1)$ 、 $O_2(X^3)$  和氮气的喇曼散射谱均已测到,比较峰下面积与背景面积可得信噪比近似为 15。通过对  $O_2(a^1)$ 、 $O_2(X^3)$  和氮气的峰下面积积分,并由(6)式计算可得氯气的利用率。现将一系列实验数据和结果列于表 1,其中  $p$  为发生器出口压力。显然,在一定的发生器比表面积和反应区长度及不变的氮、氯流量等实验条件下,该射流式氧发生器的氯气利用率均在 90%左右,这与其它理论<sup>[7]</sup>及实验<sup>[3]</sup>结果十分接近。

表 1 0.1 mol 射流发生器氯气利用率的实验结果

Table 1 A series of experimental results on a 0.1 mol jet-type SOG

exp. No.	$[N_2]/[Cl_2]$	$p/133Pa$	yield/ %	/ %	relative error/ %
1	1.1	45	29	92	3.3
2	1.1	30	41	88	5.8
3	1.1	25	46	89	3.1
4	1.1	20	54	94	4.7
5	1.1	12	62	86	6.0

我们利用该方法对大量实验过程的氯气利用率进行了测试,图 4 给出了气体在氧发生器中的滞留时间和氯气利用率间的关系。从图 4 可以看出,在我们的实验条件下,随着气体在发生器中停留时间的增加,氯气利用率总体上呈现上升的趋势,开始时这种趋势要相对明显一些,当停留时间超过

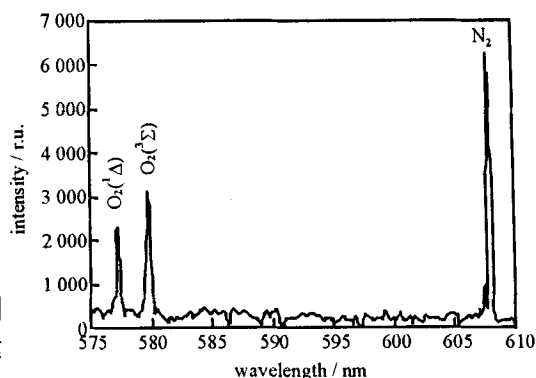


Fig. 3 Raman spectrum of a sparger flow

图 3 发生器出口气流的喇曼光谱

0.012s 以后, 上升趋势逐渐减弱, 曲线变得平缓, 这意味着此时已对氯气利用率的影响不大。为此, 气流在发生器中的滞留时间也是提高碘化学激光器反应效率和化学效率要考虑的重要问题之一。

### 3.2 误差分析

测试的相对误差可由下式来计算

$$\left| \frac{d}{d} \right| = \left| \frac{d[I_{O_2(a^1)} + 0.45 I_{O_2(^3)}] I}{[I_{O_2(a^1)} + 0.45 I_{O_2(^3)}] I} \right| + \left| \frac{dI_{N_2}}{I_{N_2}} \right| \quad (8)$$

谱线的强度由曲线下面面积积分来获得, 该过程由 PRINCETON 公司提供的软件 WINSPEC32 进行处理, 背底选取对实验误差有一定的影响, 大约在 3%。采用 1200 线/mm 的光栅和 256 × 1024 的 ICCD, 当信噪比为 15 左右时, 得到的最大相对误差不超过 6%, 考虑到喇曼散射截面间接引入的误差, 氯气利用率测试的总的相对误差为 12%。提高测试精度主要在于提高信噪比, 因此在改善信噪比方面今后还要做进一步的工作。

## 4 结 论

从我们的实验结果可知, 利用喇曼散射光谱测量碘化学激光器的氯气利用率是可行的。由于该方法所需要的通过测试来获得的各物理量均为相对量, 所以不需要另外进行标定实验, 方便了氯气利用率的测定, 同时克服了以往所采用的方法测试精度受标定过程影响的弊病, 减小了测试误差。另外, 由于利用该方法可以同时测量氧发生器的产率<sup>[8]</sup>, 所以极大地简化了实验过程, 提高了测试效率。

### 参考文献:

- [1] 刘万发, 王科, 徐增和, 等. COIL 中氯利用率在线测试系统的研制[J]. 量子电子学报, 2001, 18(5): 470—473. (Liu W F, Wang K, Xu Z H, et al. The online measurement system for chlorine utilization in COIL. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2001, 18(5): 470—473)
- [2] 张允禄, 崔铁基, 闵祥德, 等. 单重态氧发生器氯利用率的测量[J]. 应用激光, 1995, 15(5): 141—143. (Zhang Y L, Cui T J, Min X D, et al. Measuring the efficiency of chlorine utilization of singlet oxygen generator. *Appl Laser*, 1995, 15(5): 222—224)
- [3] Furman D, Barmashenko B D, Rosenwaks S. Diode-laser-based absorption spectroscopy diagnostics of a jet-type  $O_2(a^1)$  generator for chemical oxygen-iodine lasers[J]. *IEEE J Quantum Electronics*, 1999, 35(4): 540—547.
- [4] 郑顺旋. 激光喇曼光谱学[M]. 上海: 科学技术出版社, 1985. (Zheng S X. *Laser Raman Spectroscopy*. Shanghai: science and Technology Press, 1985)
- [5] Rubin L F, Gyls V T. Measurement of the Raman cross section of  $O_2(a^1 g)$ [J]. *Opt Lett*, 1997, 22(17): 1347—1349.
- [6] Rothe E W, Andresen P. Application of tunable excimer laser to combustion diagnostics: a review[J]. *Appl Opt*, 1997, 36(18): 3971—4033.
- [7] 李富岭, 杨柏龄, 庄琦. 射流式单重态氧发生器结构参数最优化的理论分析[J]. 量子电子学报, 1999, 16(2): 142—146. (Li F L, Yang B L, Zhuang Q. Theoretical study of optimum construction parameters of JSOG. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 1999, 16(2): 142—146)
- [8] 赵伟力, 多丽萍, 陈方, 等. 利用喇曼光谱测量碘化学激光器氧发生器  $O_2(a^1)$  的产率[J]. 强激光与粒子束, 2003, 15(7): 625—628. (Zhao W L, Duo L P, Chen F, et al. Measurement of  $O_2(a^1)$  yield of COIL singlet oxygen generator using raman spectroscopy. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, 15(7): 625—628)

## Measurement of chlorine utilization by spontaneous raman scattering technique

ZHAO Wei-li<sup>1,2</sup>, FANG Ben-jie<sup>2</sup>, WANG Zeng-qiang<sup>2</sup>, CHEN Fang<sup>2</sup>,

ZHANG Yue-long<sup>2</sup>, DUO Li-ping<sup>2</sup>, SANG Feng-ting<sup>2</sup>

(1. Dalian Naval Academy, Dalian 116018, China;

2. Dalian Institute of Chemical and Physics, P. O. Box 110-7, Dalian 116023, China)

**Abstract:** The principle and experimental setup that can measure the chlorine utilization in singlet oxygen generator (SOG) for COIL have been introduced, and the results from the tests that contacted on a 0.1 mol/s SOG has been presented. The error in the chlorine utilization measurement is less than 12%. The additional experiment is needless that the error is minished because we can get the chlorine utilization by the ratio of relative intensity of Raman spectrum. So the measurement efficiency is improved.

**Key words:** Raman scattering; Chlorine utilization; COIL; SOG

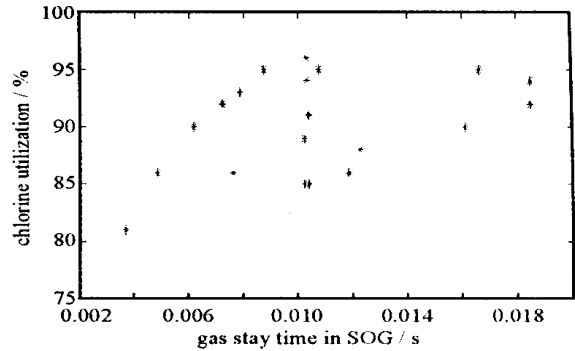


Fig. 4 Relation of gas stay time in SOG and chlorine utilization

图4 气体在氧发生器中滞留时间与氯气利用率关系