文章编号: 1001—4322(2000) s0—0025—06

体光源模拟标定法测 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度

多丽萍, 崔铁基, 王增强, 陈文武, 桑凤亭

(中国科学院大连化学物理研究所,大连市 110 信箱, 116023)

摘 要: $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度的测量, 一直是 SOG 和 COL 研究中的重要参数之一。体光源模拟标定 法测 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度, 是把发光气体以某一流速引入一已知体积的流动光池中, 再通过具有低象差失 真的光学系统, 把该体光源成象在探测器的有效表面上。 探测器和测量仪器组成的测量系统, 要经过标 准光源和电学标定。本方法可测出 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度及其分压, $O_2(^1\Delta)$ 产率等参数。其中 $O_2(^1\Delta)$ 浓度测 量结果的相对误差为 20%。

关键词: O₂(¹Δ)绝对浓度; 体光源模拟法 中图分类号: TN 248 5 **文献标识码**: A

 $O_2({}^{1}\Delta)$ 是COL的能源。COL输出的功率直接与 $O_2({}^{1}\Delta)$ 的绝对浓度有关, $O_2({}^{1}\Delta)$ 是由单重态氧发 生器(SOG)产生的, $O_2({}^{1}\Delta)$ 的绝对浓度是 SOG和COL的重要参数之一,因此测量 SOG出口处的 $O_2({}^{1}\Delta)$ 绝对浓度具有重要意义。

人们研究不同 SOG 的性能时,也探索了各种测量O₂(¹Δ)浓度的方法,如文献[1]曾部分概括的那 样,核磁共振法比较昂贵;光电离光谱法,位于真空紫外,灵敏度低易受干扰;质谱法准确度不高;发射光 谱法^[2]包括 R am an 光谱法^[3]其谱线强度较难以准确标定;量热法^[1]主要适用于小型 SOG,而规模一大, 漏检等误差因素增大;吸收光谱法^[4]提出了利用可调谐二极管激光器,测基态氧的方法和文献[5]提出 了利用光腔衰荡光谱(Cavity R ing Down Spectro scopy)可测基态氧的方法等,是O₂(¹Δ)浓度的间接测 试方法,且信噪比仍需进一步提高。

本文依据塞式光源-Piston sourse(PS)法测速率常数的原理^[6],设法解决了光池设计,光学标定,猝 灭修正和弱信号检测等技术问题,成功地将体光源模拟标定法(实际上它是一个均匀可滑动的圆盘光 源)应用于O₂(¹Δ)绝对浓度的测量。

1 测量原理

2

任何一个光源或发光体,其发光是向 4π立体角发射的。对一个点光源而言,相对于收集系统如透 镜,其收集立体角是容易确定的。但当一个较大体光源,被一个小口径的光学系统收集时,收集立体角难 以确定。体光源模拟标定法引入均匀可滑动的圆盘光源,实质上是测量圆柱发光体的等效立体角。圆盘 的半径远小于透镜到圆盘光源的距离时,圆盘光源可视为点光源。

如果把实际的O₂(¹Δ)发光体,让其以一定的流速通 过一个不透明的圆柱限定的体积-光池,这时测量光学系 统收集到的光辐射所对应的O₂(¹Δ)发光体积是已知的。 由滑动圆盘光源对圆柱体光源所对应的平均位置作出标 定,即可知圆柱体光源在平均位置上所对应的立体角。



PS 结构见图 1, 也即实验部分的图 3 中的放大图,

图1 活塞式光源

做为一个整体, 它与光池内径做滑动配合可任意移动。近似点光源的小灯泡放在焦距为 f 的最小象差 透镜的焦点上, 产生的平行光经毛玻璃变成均匀的漫散射光。它的亮度B gs 由标准钨带灯标定(详见附

^{*} 收稿日期: 2000-08-20; 修订日期: 2000-10-25 基金项目: 国家 863 激光技术领域资助课题(863-410-4-3) 作者简介: 多丽萍(1968-),女,博士,副研究员,主要研究方向为化学激光测试诊断及相关基础研究。

^{© 1995-2005} Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

录)

26

$$= B_{c}\left(\frac{S_{PS}}{S_{c}}\right)\left(\frac{A_{L}}{A_{PS}}\right)\left(\frac{a^{2}}{L^{2}}\right)$$
(1)

式中各项物理意义见附录。

1 1 光源等效立体角和探测器的灵敏度

先取下窗口 1(见图 3), 把 PS 放入光池中, 做体光源模拟标定。取发光圆盘(毛玻璃) 与窗口 2 接触 时为坐标零点, 小灯泡由标准稳压电源供电, 其供电电流必须与 PS 亮度标定时一致。当 PS 在光池内移 动时可得到信号强度随位置坐标的相关曲线^{——}体光源模拟曲线, 如图 2。这就是用圆盘式均匀光源的 移动, 来模拟这个圆柱腔体中的O₂(¹Δ) 自发辐射体光源。可以认为, PS 在任何位置上都与具有相同位 置上的体光源元相对应, 而且相对应的立体角是相同的。把该曲线沿着光池长度 *l*een方向积分, 其积分值 *S*¹/₈就是该圆盘式均匀光源模拟的圆柱体光源所发出, 并为探测器系统全部接收的光子能量转变成的电

信号。在数值上等于 PS 位于平均位置 Teen处的信号 S Ps 与 光池长度 Ieen之积(矩形面积)

$$S_{PS}^{V} = S_{PS} l_{cell}$$
(2)

B PS

因此,圆柱体光源发出的光相当于位于平均位置的圆盘 光源,其亮度为原亮度的 lean倍所发出的光。

在 Teen位置的圆盘光源对探测系统所张的立体角为 θeal, 当然也应是圆柱体所限定的体光源的等效发光立体 角。 那么 PS 发出的并为探测器所接收的光子流率 (Photon/s)应是



Fig 2 The signal intensity as a function of the piston source position along the tube 图 2 模拟体光源光强分布

则探测器的灵敏度为

$$\xi_{\rm PS} = \frac{P_{\rm PS}}{S_{\rm PS}^{\rm V}} = B A_L \Delta \lambda(\frac{\lambda}{hc}) \, \theta_{\rm eal}(\frac{a^2}{L^2}) \, (\frac{S_{\rm PS}}{S_{\rm PS}S_s}) \tag{4}$$

120

1.2 绝对光子流率

在进行 $O_2({}^1\Delta)$ 自发辐射测量时,要抽出 PS,封闭窗口 1。这时探测器系统测出的是等效于 θ_{eal} 立体 角内收集的 $O_2({}^1\Delta)$ 体光源转变成的电信号 Sv。若换算成 4 π 立体角的总辐射光子速率 Σ_{Pv} 为

 $I_s = B A \Delta \lambda (\lambda/hc)$

 $P_{\rm PS} = (B_{\rm PS} \bullet l_{\rm cell}) \bullet A_{\rm PS} \Delta \lambda(\lambda/hc) \theta_{\rm real}$

$$\Sigma P_{V} = \xi_{PSS_{V}} \left(\frac{4\pi}{\theta_{eal}}\right)$$
(5)

将(4)式代入(5)式则有

$$\Sigma P_{V} = 4\pi B A_{L} \Delta \lambda (\frac{\lambda}{hc}) \left(\frac{S_{PS}}{S_{PS}}\right) \left(\frac{S_{V}}{S_{S}}\right) \left(\frac{a^{2}}{L^{2}}\right)$$
(6)

솏

2

I。为标准光源单位立体角内的光子流率。

如果 a = L, 则(6) 式化为和文献[7]相同的形式

$$\delta P_{V} = 4\pi I_{s} \left(\frac{S_{PS}}{S_{PS}}\right) \left(\frac{S_{V}}{S_{s}}\right)$$
(8)

本方法的特点是:

1. 要保证 PS 标定与实验探测时的几何条件不变, 式中的 θ ali这个难以计算的立体角就可消掉。

2 PS 的面积 A PS 也可消掉, 其制造误差不引入测试结果。

13 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度和 $O_2(^1\Delta)$ 产率

 $O_2({}^1\Delta)$ 的自发辐射是通过下面反应实现的

$$O_2(^{1}\Delta) = O_2(^{3}\Sigma) + h\nu$$
 (1270nm)

(9)

(7)

(3)

(13)

在上述反应中, Einstein 自发辐射系数A 在不同文献中区别较大, 如 2 580×10⁻⁴ s⁻¹^[8], 2 577×10⁻⁴ s^{-1^[9]}, 2 7×10⁻⁴ s^{-1^[10]}, 2 31×10⁻⁴ s^{-1^[2]}。本文取最近发表的值 2 31×10⁻⁴ s⁻¹。它的物理意义是表示一个分子(原子)自发辐射进入全部线宽和 4π立体角的几率。因此体积为*V*, 浓度为[O₂(¹Δ)]时, O₂(¹Δ)的自发跃迁的分子速率(molec/s)为

$$n = V \left[O_2(^2\Delta)\right] A \tag{10}$$

探测的 1270nm 光子流率与 $O_2(^1\Delta)$ 自发辐射的速率相等, 即式(6) 和(10) 应相等

p

$$V \left[O_2\left(^{1}\Delta\right)\right] A = \Sigma P_V \tag{11}$$

所以 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度

$$[O_2(^{1}\Delta)] = \sum P_V / VA \tag{12}$$

可知O₂(¹ Δ)的分压 p_{Δ} 为

$$\Delta = \Sigma P_V R T / V A \tag{12}$$

式中, *R*为气体常数; *T*为测试点气体的绝对温度, 则O₂($^{1}\Delta$)产率为 $\eta = \sum_{P_{V}} i \lambda_{A} [\sum_{O_{2}}]$

式中 $[\Sigma_{O_2}]$ 是 SOG 生成的总氧浓度,可由下式求得

$$[\Sigma_{0_2}] = (\frac{F_{C1}}{F_{C1} + F_{He}}) U_{C1}(\frac{p_{+}}{RT})$$
(14)

式中 F ci为 SO G 的氯流量; F He为 SO G 的氦流量; U ci为 SO G 的氯利用率; p / 为测试点总压。

2 实验部分

实验装置如图 3, 从 SO G 分流出来的O₂ (¹Δ) 混合气流, 通过内径 40mm 的不锈钢光池后, 由真空泵 以一定的速率抽走。其中的压力由薄膜式真空压力计测量, 光池由两个石英窗口封闭,O₂ (¹Δ) 的自发辐 射透过窗口 2, 经过内径 42mm 并涂黑的金属管(长 520mm)与f = 58mm 的最小象差透镜连接, 经 40mm 的光拦, 成象在 5mm × 5mm 的J16TE-2-HSA 2 R 05 Ge 探测器上, 制冷-20, 由 5109 锁相放大 器和计算机数据处理系统得到结果。



Fig. 3 Schematic chart of the setup for the measurement of absolute concentration of $O_2(a^1\Delta)$ by the PS method

图 3 体光源模拟法测量O₂(a¹Δ)绝对浓度的装置示意图

3 结果与讨论

用体光源模拟法对射流式发生器出口处 $O^2(^1\Delta)$ 的绝对浓度进行测量,测得 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对分压和 $O_2(^1\Delta)$ 的产率见表 1。

表 1 射流式O₂(¹Δ)发生器O₂(¹Δ)的分压和产率的实验结果 Table 1 A series of experimental results

 S_V/mV $p_{1}/133$ 3Pa U Cl, $p_{\Delta}/133$ 3Pa Exp. no. Ν Yield 71001 64.0 0 77 2 0 0 50 28 3.94 71002 71.0 27 4.00 0.69 2 2 0 65 71003 74.0 27 4.23 0 69 2 3 0 71 71004 67.0 4.03 0 65 2 1 0 68 26 71005 66 0 4 15 0 62 2 00 72 26 71006 64.0 25 0 63 2 0 0 71 4.11 71007 64.0 28 4.36 0 57 2 0 0.73 71008 60.0 27 4.30 0 62 1.9 0.65 71009 62 0 25 4.53 0.57 1.9 0.83

Where, S_V is the intensity of 1270nm emission; p_i , the pressure of the stainless tube; N, the ratio of $[\text{He}]/[\text{Cl}_2]$; U_{Cl_2} , the utility of Cl_2 ; p_{Δ} , the partial pressure of $O_2(^1\Delta)$ (at 273K); Yield, the yield of $O_2(^1\Delta)$, that is, $[O_2(^1\Delta)]/[\Sigma O_2]$

从测得的结果看,射流式氧发生器中O₂(¹Δ)的产率都在 50% 以上,它与发生器的工作参数有关,这 方面的研究工作将以后讨论。用体光源模拟法测量O₂(¹Δ)绝对浓度时我们考虑了以下问题,并进行了 误差分析。

3.1 SOG 气流中的组分对 $O_2(^1\Delta)$ 猝灭的影响

在 SOG 出口处, 可能存在的气体有: $O_2({}^{1}\Delta), O_2({}^{1}\Sigma), O_2({}^{3}\Sigma), C_{12}, H_{2}O, H_{2}O_{2}$ 等。其猝灭方程为 $O_2({}^{1}\Delta) + O_2({}^{1}\Delta) = O_2({}^{1}\Sigma) + O_2({}^{3}\Sigma) , \quad k_1 = 2.7 \times 10^{-17}$ (15) $O_2({}^{1}\Delta) + M = O_2({}^{3}\Sigma) + M$ (16)

M 分别为 $O_2(^1\Delta)$, $k_2 = 1.7 \times 10^{-17}$; $O_2(^3\Sigma)$, $k_3 = 4 \times 10^{-18}$; C_{12} , $k_4 = 1.6 \times 10^{-18}$; H_2O , $k_5 = 6 \times 10^{-18}$; He, $k_6 = 8 \times 10^{-21}$, 其中各猝灭速率常数的单位都是 cm³/molec · s₆

SOG中的H₄O₂饱和蒸汽压,仅是同温下水的饱和蒸汽压的 1/20,其猝灭速率常数又趋于零,所以 H₄O₂的猝灭作用可忽略。He 的猝灭速率常数比其它伙伴小几个数量级故也可忽略。在O₂(¹Δ)传输过 程中不断生成O₂(¹Δ),因为它与H₄O 的猝灭速率常数较大($k = 6.7 \times 10^{-12}$),故很快会达到稳态平衡, 其浓度很小。这时的O₂(¹Δ)动力学传输方程为^[1]

 $d[O_{2}(^{1}\Delta)]/dt = - [O_{2}(^{1}\Delta)]\{(k_{1} + k_{2})[O_{2}(^{1}\Delta)] + k_{3}[O_{2}(^{3}\Sigma)] + k_{4}[Cl_{2}] + k_{5}[H_{2}O] + ...\}$ (17)

写成分压形式

$$dp_{\Delta}/dt = -p_{\Delta}(1/RT) \{ (k_1 + k_2)p_{\Delta} + k_3p_3 + k_4p_4 + k_5p_5 + \dots \}$$
(18)

令上式中

$$\boldsymbol{\zeta}' = (1/RT) \{ (k_1 + k_2) p_{\Delta} + k_3 p_3 + k_4 p_4 + k_5 p_5 + \dots \}, \quad 1/s$$
(19)

称为猝灭潜力。它表示猝灭伙伴单位时间内对 $O_2(^1\Delta)$ 的猝灭潜力。如果把(19)与介质在光池中滞溜时间 Δt 相乘,称为猝灭伙伴对 $O_2(^1\Delta)$ 的猝灭能力。

 $\boldsymbol{\zeta} = (\Delta t/RT) \{ (k_1 + k_2)p_{\Delta} + k_3p_3 + k_4p_4 + k_5p_5 + ... \}$ (20) 它表示猝灭伙伴在 Δt 时间内, 使O₂(¹Δ) 猝灭的数量的百分比,

本光池,设计的介质流速为 200m /s, 滞溜时间 1. 5m s(光池和引管总长 0. 3m)。在 Jet SOG 实验中, 约有 1~ 2% 的O₂(¹Δ) 被猝灭。由于猝灭过程是一个渐变过程,因此对O₂(¹Δ) 分压的修正系数应该是 1.005~ 1.01。在介质流速小于 150m /s 时, 猝灭影响因素较显著; 而在流速大于 150m /s 时,这个影响可 以忽略。 32 器壁对 $O_2(^1\Delta)$ 的猝灭

各种器壁对O₂(¹Δ)的猝灭是不同的, 其猝灭方程为

 $O_2(^1\Delta) + W all O_2(^3\Sigma) + W all$ (21)

当光池为不锈钢材质, 其猝灭潜力 $\zeta'= 2 \times 10^{-5} (v/2R) (1/s)^{[11]}$, 本设计光池中气体流速v= 200m/s, 半径R = 2cm时, $\zeta'= 0$ 12 (1/s)。当滞溜时间 1. 5m s(光池和引管总长 0. 3m)时猝灭能力 $\zeta= 3 \times 10^{-4}$ 。 可见本设计和实验条件下, 光池器壁对O₂(¹Δ)的猝灭影响可以忽略。

3.3 气流温度对测试结果的影响

依据前面的公式(12)计算,O₂(¹ Δ)分压随温度提高,按 2Pa/K 增加。O₂(¹ Δ)产率随温度提高而增加约 0 3% ~ 0 4%/K。因此在温度变化不超过 3 度时温度影响可以忽略。

34 $O_2(^1\Delta)$ 自发辐射线宽

 $O_2({}^{1}\Delta)$ 的自发辐射波长 1270nm, 其碰撞加宽为 1. 9×10⁻⁴ cm⁻¹, 其多普勒加宽为 1. 65×10⁻² cm⁻¹。 都远小于滤光片的带宽。另外, 在 SOG 气流中除 1270nm 的自发辐射外, 还有 634, 703, 762nm 较强的 谱线辐射, 但都位于滤光片的带宽以外。所以线宽的影响可以忽略不计。

3.5 误差分析

依公式(12)可知, $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度的相对误差如表 2。

表 2 O₂(¹△) 绝对浓度的相对误差

Table 2	Relative	un cer ta i	inties
---------	----------	-------------	--------

B c/%	A _ /%	$\Delta\lambda$ /%	$a^{2}/\%$	$L^{2}/\%$	S PS/%	S PS/%	S v /%	S s /%	others/%
4	1	5	1	1	1	1	1	1	4

所以[O₂(¹Δ)]测量总的相对误差为 20%。比较遗憾的是目前还没有另外一个O₂(¹Δ)绝对浓度的 测试方法可以与其比较, 其绝对精度尚不得而知。

3.6 应用限度

体光源摸拟法,对那些自发辐射寿命或荧光寿命较长的体光源,是比较合适和有效的。但对那些寿命较短的体光源,可能会因有严重的猝灭因素,必须缩短光池的长度或设法加快气体的流速。但是长度太短会影响信号强度,气体的流速增加也有一定的限度,这很可能就是体光源摸拟法推广时的限制。 致谢本实验方法得到了马月仁,王麟,魏凌云,吕国胜等同事在实验上的支持和许多有意义的讨论。

附录 PS 亮度的标定

可以在国家标准局直接标定 PS 在测量波段的亮度, 可一次性完成。但通常都是利用已标定的标准 灯亮度, 再传递给 PS 的方法完成的, 这时要分两步进行。

第一 探测系统标定



cm²; Δλ 为滤光片的通带宽度 10nm; $\pi d^2/4L^2$ 为透镜通光孔径对标准灯张的立体角, sr; *d* 为透镜的通光 孔径, m; *L* 为标准灯与透镜主平面的距离, m; λ 为被测辐射的波长, m; *h* 为普朗克常数 6 626 × 10⁻³⁴J s; *c* 为光速 3 × 10⁸m/s, 如果此时测量仪器测量到的信号幅度为 *S*_s,则探测系统的灵敏度系数为

$$\xi_c = P_c/S_s \qquad (\text{photon}/\text{s} \cdot \text{mV})$$

© 1995-2005 Tsinghua Tongfang Optical Disc Co., Ltd. All rights reserved.

(b)

第二 PS 系统的标定

装配好的 PS, 由标准的稳压电源供电, 其光路仍如图 a, 只是把原图中的标准灯换成 PS, 把距离 *L* 改成 *a*, 测试系统不变。调节 PS 亮度与实际的体光源相近, 并锁定其供电条件。这时探测系统测量到的 信号为 SPS, 由式 (a) (b) 可得 PS 的亮度为

$$B_{\rm PS} = B_c \left(\frac{S_{\rm PS}}{S_s}\right) \left(\frac{A_L}{A_{\rm PS}}\right) \left(\frac{a^2}{L^2}\right) \tag{c}$$

式中, B_{PS} 为 PS 的亮度 W · cm⁻² · nm⁻¹ · sr⁻¹, B_c 为标准灯在滤光片中心波长时的亮度 W · cm⁻² · nm⁻¹ · sr⁻¹, S_{PS} 为 PS 照明时, 探测系统输出的信号 mV, S_s 为标准灯照明时, 探测系统输出的信号 mV, A_L 为标准灯的发光面积 cm², L 为标准灯与探测系统接收透镜主平面的距离 m, A_{PS} 为 PS 的毛玻 璃盘面积 cm², a 为 PS 的毛玻璃圆盘面与探测系统接收透镜主平面的距离 m。

参考文献:

- [1] 宋雪琴, 张荣耀, 陈 方, 等. 分析仪器. 4, 1, 1987.
- [2] Spalek O, Kodymova J, Balek V, et al Attempt to verify experimentally Einstein a coefficient used for O₂(a¹Δ) determination in CO L [A]. SP E[C]. 1998, 3574: 550~ 559. Xll International Symposium on Gas Flow and Chemical Lasers and High-Power Laser Conference, 31 Aug. 5 Sep. 1998, St Petersburg, Russia
- [3] Gylys V T, Rubin L F. Direct measurement of $O_2(a^1\Delta)$ and $O_2(X^1\Sigma)$ in chemical oxygen-iodine lasers with use of spontaneous Raman imaging [J]. A ppl Op tics, 1998, 37(6): 1026
- [4] Allen M G, Carleton K L, Davis S J, et al Diode laser-based measurements of water vapor and ground state oxygen in chemical oxygen iodine lasers [A] 25th A IAA Plasmadynamics and Lasers Conference [C]. A IAA paper 94-2433, Colorado Spring, CO, 1994.
- [5] Xu Yong, Sheng Xinzhi, Sun Julong, et al Cavity ring-down spectroscopic measurement of O₂(b-x) [A]. SP IE [C]. 1999, 3612:
 32
- [6] Wolsay GA, Lee PH, Slafer WD. Measurement of the rate constant for NO-O chemilum inescence using a calibrated piston source of light[J]. J Chem Phys, 1977, 67(3): 1220
- [7] Lee P H, Wolsay G A, Slafer W D. Integration over cylindrical lum inous volumes using a calibrated piston source [J]. App Opt, 1976, 15(11): 2825
- [8] Badger R B, W right A C, W hitloch R T. A bsolute intensities of the discrete continuous bands of oxygen gas at 1. 26 and 1. 065μ m and the radiative lifetime of the $a^{1}\Delta g$ state of oxygen [J]. J Chem Phys, 1965, 43: 4345.
- [9] Fisk GA, Hays N. Kinetic rates in the oxygen-iodine system [J]. J Chem Phys, 1982, 77(10): 4965.
- [10] Heidner R F, Gardner C F, et al Temperature dependence of $O_2(a^1\Delta) + O_2(a^1\Delta)$ and $I({}^2P_{1/2}) + O_2(a^1\Delta)$ energy pooling [J]. J Chem Phys, 1981, 74(10): 5618
- [11] A vizonics PV, Hason G, TruesdellM A. Chemically pumped oxygen-iodine lasers[A]. SPIE[C]. 1990, 1225: 448

Absolute $O_2(a^1\Delta)$ concentration measurement in singlet oxygen generator using the piston source method

DUO L iping, CU I T ie-ji, WANG Zeng-qiang, CHEN W en-wu, SANG Feng-ting

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese A cademy of Sciences, P. O. Box 110 Dalian 116023, China)

ABSTRACT: A calibrated piston source of light, which simulates a cylindrical-volume luminosity source, has been introduced to measure the absolute concentration of illuminant particles. It is proved that this Piston Source M ethod is one of the simplest and most convenient ways to measure the absolute concentration of illuminant particles, especially in real time measurements of $O_2(a^1\Delta)$ in a singlet oxygen generator. The relative error of $O_2(a^1\Delta)$ concentration is less than 20%.

KEY WORDS: absolute concentration; illum inant particles; piston source method

第12卷