

OH 自由基及其激光诱导荧光法探测

聂劲松, 张为俊, 杨 颢, 王 沛, 胡欢陵

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱开放实验室, 合肥 230031)

摘要:对 OH 自由基在大气中的作用以及激光诱导荧光法探测环境中 OH 作了综述。包括:激光诱导荧光法的原理及定标技术;激光诱导荧光法测 OH 中的技术难点及解决这些难点所采用的技术对策,即气体膨胀技术;高频低脉冲技术;确定背景信号技术。

关键词:OH 自由基; 激光诱导荧光; 探测

中图分类号:X830.2; **文献标识码:**A

1 OH 自由基在大气中的作用

OH 自由基是地球大气层中含量极其微小的一种化学物质。由于其最外层只有 7 个电子,未达到稳定结构,使其具有很强的氧化性,因此 OH 自由基在大气光化学过程中起着重要的作用。其重要性表现在两方面:首先,大气中的很多成分如:CO、CH₄、C₂H₆、H₂、CH₃Cl、CH₃CCl₃、CH₃Br、H₂S 等主要都是通过与 OH 自由基反应而被清除出大气的,因此 OH 自由基决定了它们在大气中的寿命,由此又决定了这些物质的浓度。其中甲烷和各种氯氟碳化合物,是导致全球气候变暖与平流层 O₃ 减少的主要原因。其次,由于 OH 自由基是大气中最重要的氧化剂,因此空气中几乎所有的氧化通道都是由 OH 自由基来进行初始化,大气中氮和硫的低价氧化物通过与 OH 自由基的作用被氧化为高价氧化物,从而形成大气污染,严重时导致光化学烟雾。所以精确地测量 OH 自由基浓度对了解大气光化学过程起着非常重要的作用。

2 激光诱导荧光法的原理及技术难点

在探测微量成分 OH 的实验技术中激光

诱导荧光法既有高的灵敏度又有好的选择性。激光诱导荧光曾成功地用于探测平流层和低散逸层 OH 自由基[Stimpfle and Anderson, 1988^[1], Stimpfle et al. 1989^[2]](250 - 600 哩)。其基于的原理为:用 282nm 激光通过 $X^2 \Pi v''=0 \rightarrow A^2 \Sigma v'=1$ 电子跃迁使 OH 自由基处于激发态,然后观察红移的荧光,跃迁为 $A^2 \Sigma v'=0 \rightarrow X^2 \Pi v''=0$,这一跃迁辐射波长在 308nm 附近,这样选择的好处是能很容易地把荧光谱与散射激光谱分开。然而将这一技术用于对流层 OH 自由基的探测时却遇到了新的困难,具体有以下几点:

A. OH 自由基在对流层含量极低,因此荧光信号极弱;另一方面对流层大气成分复杂,这些物质在激光照射下也会产生宽带荧光,迭加在一起形成背景,使信噪比下降,其他可能形成背景的信号为激光、激光在腔壁上的反射光和自然光。

B. 对流层大气中 H₂O 的含量比平流层 H₂O 含量大得多,使用 282nm 激光作激发源会导致反应(1)、(2)的发生,产生大量的 OH 自由基,使测量结果失去意义。为此人们改用 308nm 激光作激发源,同时在 308nm 处观察荧光。由于 O₃ 对 308nm 激光的吸收截面远小于对 282nm 激光的吸收截面,因此可使 OH

自由基的生成量减少 25 倍 [Demore et al. 1992^[3]]; 但不利之处也是明显的, 由于激发光与荧光处于同一波长, 要把 OH 自由基的荧光信号与被散射的激光信号分隔开是困难的。

C. 由于激光诱导荧光法是对大气进行取样探测, 为了获得大气中 OH 自由基的绝对浓度需进行定标。定标的核心问题是产生已知浓度的 OH 自由基, 这是非常困难的。

3 针对难点采取的核心技术

众多科学家对激光诱导荧光法探测 OH 自由基进行了深入的研究, 发展了以下核心技术, 解决或部分解决了上面提出的问题。

3.1 气体膨胀荧光测量技术

该技术是指在低气压下通过一个小入气孔对周围大气进行取样, 最初是由 Hard et al 在 1984 年应用的。在低气压下对周围大气取样降低了干扰元素的浓度, 如 O₃、H₂O, 因此降低了在激光照射下反应生成 OH 的数量, 而 OH 荧光信号的强度改变不大, 这是因为在低气压下碰撞淬灭的速率减少, 荧光量子生成率增加, 这就补偿了由于气体膨胀引起的 OH 浓度降低而导致的荧光强度减小。另一方面, 低气压下碰撞淬灭的降低使 OH 自由基激发态寿命增加, 从而使荧光持续到几百纳秒, 大大超过激光脉冲的长度, 从而使使用电子门把荧光信号与激光散射、反射信号以及 SO₂、CH₂O 等短寿命荧光信号分开成为可能。

3.2 高频低脉冲技术

使用一台高重复频率且每个脉冲能量较低的激光器, 这样使激光产生的 OH 自由基大大减少而又不影响总体的灵敏度。这是由于平均功率较高, 而荧光探测是对每个激光脉冲产生的荧光信号进行累加, 所以高重复频率的激光系统保持了一个高的 OH 荧光信号。使用这种技术要注意在探测区域保持高流速以防止同一气体体积被多个激光脉冲照射。

3.3 确定背景信号技术

有两种方法可确定背景信号。第一种方

法是加入化学物质, 选择性地消除 OH 自由基, 而将可能产生背景的其他物质留下。例如可以用 CF₂CF₃ 来消除 OH 自由基, 因为它能与 OH 快速反应, 而又不含氢, 不可能成为 OH 的来源。第二种方法是通过调谐装置对激光器输出波长进行扫描, OH 自由基的 A-X 带谱线很窄, 其宽度只有 0.1cm⁻¹, 所以对激光波长改变很敏感, 而背景信号却不敏感, 因此当激光波长在 OH 谱线附近扫描时, 背景不会变化。

4 定标技术

探测到的荧光强度与 OH 自由基的浓度可以用下面方程式描述:

$$S_{OH} = C_{OH}[OH]$$

S_{OH} 是探测到的荧光强度, C_{OH} 是灵敏度因子。C_{OH} 依赖于一系列系统参数, 包括探测器中的气体密度与周围空气密度的数量关系、OH 和 HO₂ 之间的相互转化、荧光的量子产生效率、激发效率以及探测器的收集效率等。要确定周围大气的 OH 自由基含量, 必须要得到 C_{OH}, 途径有两条: 理论计算法和实验定标法, 下面分别加以讨论。

4.1 理论计算 C_{OH}

$$C = [(B_{12}^e/c^2) (4 \ln 2 / \prod)]^{0.5} (\Delta v_D^2 + \Delta v_L^2)^{-0.5} (\Delta N/N) P l [\epsilon \eta T f_{gate}] Q \rho_{in} / \rho_{amd}$$

其中: S_{OH}: 探测器信号, 单位: S⁻¹; B₁₂: 爱因斯坦因子; Δv_D 和 Δv_L: OH 自由基的多普勒线宽和激光线宽; P: 激光功率, 单位: 瓦; ΔN/N: OH 自由基位于被激发基态的比例; ε: 光学系统的收集效率; T: 光学系统的透射率; η: 探测器的量子产率; l: 激光束与气流的重叠长度; Q: OH 自由基的激发态淬灭率; f_{gate}: OH 自由基的荧光收集率; ρ_{in}/ρ_{amd}: 样品腔内外的密度比。

按上式计算灵敏度因子有一系列不确定因素, 例如激光束与空气流的实际重叠长度和探测器的实际视场。而且还要注意根据公式

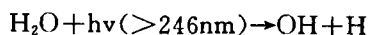
OH 探测的灵敏度与激光能量成正比,这必须是在激光能量没有使 OH 自由基电子跃迁饱和的前提下。

4.2 实验定标

低气压激光诱导荧光技术中最困难也最重要的部分是仪器的绝对定标,其难点在于在周围环境大气压下产生一个已知浓度的 OH 自由基。常用的定标技术有三种:

a. 外定标方式 I

这种定标方式中产生已知浓度的 OH 自由基是通过已知浓度的水蒸汽在水银灯的 185nm 的辐射照射下进行紫外光解,反应方程式为:



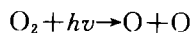
OH 自由基浓度可由光解方程确定:

$$[\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}} F_{185} \Delta t \quad (\text{a})$$

上式中 $[\text{OH}]$ 是水蒸气浓度, $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气对 185nm 辐射的吸收截面, F_{185} 是 185nm 辐射的光子通量, Δt 是光解时间。

通过改变水蒸汽浓度,可产生已知浓度的 OH 自由基,范围在 1.0×10^7 到 $8.0 \times 10^8 \text{cm}^{-3}$ 。

这种定标方式应用最为广泛。A. Hofzumahaus 等人对此作了改进¹³,其改进体现在以下两点:一是通过直接在常温常压的空气中产生定量的 OH 自由基来定标,这比在氮气中定标更准确。二是解决了 F_{185} 和 Δt 测量不精确的问题。他巧妙地利用了 185nm 光照下,空气中存在的以下反应:



由此 O_3 的浓度可由下式确定:

$$[\text{O}_3] = 2[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2} F_{185} \Delta t$$

$$F_{185} \Delta t = [\text{O}_3] / 2[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}$$

将上式代入(a)式,可得:

$$[\text{OH}] = [\text{O}_3] ([\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}}) / 2[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}$$

由于 $[\text{O}_3]$ 、 $[\text{O}_2]$ 和 σ_{O_2} 较容易精确测量,所以得到的结果较为精确。

b. 外定标方式 II

这种定标技术是在探测腔入口的正上方,通过测量产生的 OH 自由基对紫外辐射的吸收来确定 OH 自由基的浓度。这一技术的缺点是由于 OH 自由基对紫外光的吸收截面很小,只能对浓度比周围大气 OH 浓度大 1000 倍以上的 OH 自由基才能测得出其对短光程的紫外辐射的吸收。这种定标方式与前一种定标方式联合使用,可在很广的范围内获得已知浓度的 Cl^\cdot 自由基。

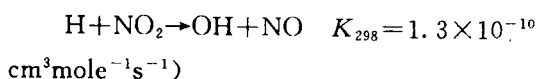
OH 的绝对浓度可由紫外吸收的比尔定律(Beer's Law)确定:

$$[\text{OH}] = \ln(I_0/I) \sigma^{-1} L^{-1} (n_i/n_0)^{-1}$$

这里的 I_0/I 为对于 OH 自由基的 $Q_1(3)$ 谱线,激光强度在吸收前后的比值; σ 为 OH 自由基对激光的吸收截面 ($2.4 \times 10^{-15} \text{cm}^2$); L 为有效光程 (cm); n_i/n_0 为 OH 自由基处于跃迁基态的比例 (0.075, 对于 $Q_1(3)$ 谱线 298K)。这种定标方法定标的 OH 自由基的浓度为 10^9 到 10^{12}cm^{-3} 。

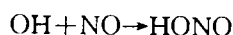
c. 内定标方式

内定标需将一个流管插入探测腔,通过在过量的 H 原子中加入已知浓度的 NO_2 ,利用快速的反应:



产生确定浓度的 OH 自由基。

有两种方式可产生过量的氢原子,一种方式是在氦气流中用微波电离微量的氢气,另一种方式是用钨丝热离解微量的氢气, NO_2 注入器的位置需调节到使 OH 的产生率最大,而使由于通过下列反应



损失的 OH 最小。

内定标是在 2~3 托的 N_2 中进行的,此时不能用空气,因为 H 原子会与 O_2 反应而给添加气体带来复杂性,改变 NO 的浓度从 1×10^8 到 $2 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$,可产生相应浓度的 OH 自由基。

5 最小可探测浓度

最小可探测浓度由仪器灵敏度、背景信号强度和探测时间决定。即：

$$[\text{OH}] = \frac{S/N \sqrt{2S_{\text{bk}}}}{C \sqrt{\text{time}}}$$

其中 S/N 为仪器信噪比, S_{bk} 为背景信号强度, time 为探测时间, C 为灵敏度因子。

6 展望

激光诱导荧光法探测对流层 OH 自由基技术, 从 70 年代末到现在取得了很大的进步, 为人类深入了解大气光化学特性作出了贡献。定标困难及激光本身产生 OH 自由基是阻碍该技术进一步发展的两个最重要因素, 受 OH 自由基本身能级结构的限制, 激光本身产生

OH 自由基是固有的, 但 FAGE 技术和高频低脉冲技术已使该问题对测量的影响大大减小。现有的几种定标技术准确性都不很高, 已成为影响测量精度的一个最重要因素, 所以, 未来激光诱导荧光法探测对流层 OH 自由基技术的进一步发展很可能是在定标技术上。

[参考文献]

- [1] Stimpfle, R. M., and J. G. Anderson. Geophys. Res. Lett. [J], 1988, 15(13): 1503~1506.
- [2] Stimpfle, R. M., L. B. Lapson, P. O. Wennberg, and J. G. Anderson. Geophys. Res. Lett. [J], 1989, 16(12): 1433~1436.
- [3] Demore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, et al. JPL Publ. 92 ~ 20, Jet Propul. Lab., Pasadena, Calif., 1992.

(上接第 26 页)

表 5 环烷酸产品质量情况

日期	环烷酸含量 (%)	纯酸值 (KOHmg/g)	粗酸值 (KOHmg/g)	水分 (%)	比重 (g/cm ³)
1998 年 1 月	74.46	195.81	146.39	0.09	0.936
碱渣					
2 月	71.14	201.25	143.17	痕迹	0.9362
回用					
3 月	77.50	195.76	151.21	痕迹	0.936
前					
4 月	76.78	202.13	155.20	痕迹	0.933
5 月	74.76	205.56	153.68	痕迹	0.933
1998 年 6 月*	72.46	205.88	149.19	0.03	0.939
7 月*	72.40	205.90	149.15	痕迹	0.9392
8 月*	72.24	198.64	143.49	0.03	0.9351
9 月*	72.24	198.65	144	0.03	0.935
碱渣					
10 月*	64.3	201.4	138.25	痕迹	0.942
回用					
11 月*	71.75	199.94	143.45	痕迹	0.9326
12 月*	71.63	199.95	143.46	痕迹	0.9327
后					
1999 年 1 月**	72.81	209.45	152.51	痕迹	0.932
2 月**	75.62	198.19	149.87	痕迹	0.936
3 月**	71.46	201.8	144.22	痕迹	0.938
3 月**	71.52	198.43	141.92	1.0	0.931
3 月**	68.57	200.19	137.27	痕迹	0.938

* 脱臭后碱渣回用于老常压柴油精制; ** 脱臭后碱渣大部分回用于老常压柴油精制, 余下部分加新鲜碱回用于常汽碱洗。

从表 5 可看出, 碱渣回用前后环烷酸产品均为三级品(要求环烷酸含量 $\geq 65\%$ 、纯酸

值 ≥ 185), 有时接近二级品质量指标(环烷酸含量 $\geq 75\%$ 、纯酸值 ≥ 200)。