

超高分辨差分吸收光谱技术测量火焰中 OH 自由基

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 介绍了超高分辨差分吸收光谱测量火焰中 OH 自由基的实验方法与结果分析。实验以准直氙灯作为光源; 使用基长为 20 m, 反射次数 176 次, 总光程为 3 520 m 的怀特结构多次反射池扩展光程; 使用光谱分辨率为 3.3 pm 的超高分辨中阶梯光栅光谱仪作为光谱采集系统。该系统满足对 OH 自由基单根吸收谱线测量的需求。实验获得了 OH 自由基在 308 nm 附近的 6 条特征吸收峰。利用此方法对蜡烛、酒精灯、酒精喷灯火焰中的 OH 自由基进行了监测, 并反演了它们的浓度。

关键词 高分辨差分吸收光谱; OH 自由基; 中阶梯光栅光谱仪

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2659-05

引 言

OH 自由基是大气中最重要的氧化剂, 它不仅是大气氧化能力的重要指标, 也是痕量污染气体自清洁能力的一个度量^[1]。对流层大气中几乎所有可被氧化的痕量气体包括 CO 和 CH 化合物(光化学烟雾前体物)、温室气体、酸沉降、氧化 VOCs(二次有机气溶胶的前体物)^[2]等都是与 OH 自由基反应而通过沉降被清除出大气的。与 OH 自由基的反应是它们降解的快速步骤, 因此 OH 自由基的浓度决定了它们在大气对流层中的寿命以及浓度分布。

OH 自由基在大气光化学反应中起初始化作用, 即对流层太阳光的紫外成分产生 OH 自由基, OH 自由基与大气中的有机物反应产生其他自由基, 从而启动了大气中的整个氧化链。大气中的微量物质种类繁多, 它们之间相互影响, 关系极端复杂, 其中 OH 自由基起核心作用。人为污染物的大量排放已经使大气氧化性能受到了严重的扰动^[2,3], 这些扰动主要表现在对流层大气 O₃ 浓度的显著升高、全球平均大气氧化能力的显著下降和受污染的大陆对流层氧化能力的显著增强(如我国大城市出现的光化学污染)。大气 OH 化学反应过程能够影响区域和全球的气候变化、大气臭氧水平以及酸沉降等重大环境问题, OH 自由基的研究有助于认识区域性和全球性大气光化学复合污染。

国内外早期的工作对 OH 自由基在对流层中的化学过

程的理论研究进行得相当充分^[4-6], 为了测量 OH 自由基浓度, 近 20 年来众多的科学家做了大量的工作^[7-9], 但由于大气环境中 OH 化学活性高, 时空变化剧烈, 寿命只有几秒(在清洁大气中寿命约 1 s, 污染大气中约 10 ms), 而且, OH 浓度极低, 小于万亿分之一($10^5 \sim 10^6 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), OH 的准确的测量在技术上是一种挑战, 一直是地球物理学的一个难题。

目前拥有 OH 自由基在线快速连续探测技术的研究单位, 主要分布在德国、英国、日本和美国。20 世纪 80 年代, OH 自由基的测量主要有放射性碳氧化技术, 水杨酸过滤液相色谱检测技术和自旋捕集电子自旋共振或气相色谱-质谱检测技术。近期, OH 自由基的测量技术主要有: 气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)、差分吸收光谱技术(DOAS)和化学电离质谱技术(CIMS)。其中前两种是光谱方法, 后一种是化学方法。差分吸收光谱技术与另两种技术相比具有更高的测量准确度。目前我国在 OH 自由基的现场测量技术和设备上还是空白。

长光程差分吸收光谱技术对于测量对流层大气中 OH 自由基以及其他痕量气体是一种非常好的方法。Hubler 在 1984 年率先使用高分辨差分吸收光谱技术对对流层中的 OH 自由基进行了测量, 与此同时, Perner 在 1987 年、Callies、Dorn、Platt 在 1988 年、Hofzumahaus 在 1991 年、Mount 在 1992 年都分别对对流层中的 OH 自由基进行了监测。长光程差分吸收光谱技术可以利用痕量气体的“指纹吸收”对对流

收稿日期: 2010-11-25, 修订日期: 2011-03-03

基金项目: 中国科学院重大科研装备研制项目(YZ200727), 国家自然科学基金项目(40805015)和安徽省优秀青年科技基金项目(10040606Y28)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

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

层中的各种痕量气体进行监测。

本文利用高分辨差分吸收光谱技术, 测量了蜡烛、酒精灯、酒精喷灯在燃烧时火焰中产生的 OH 自由基浓度^[10-13]。从原理上论证了差分吸收光谱技术测量 OH 自由基的可行性, 为今后进行大气中 OH 自由基在线监测打下了基础。

1 工作原理

1.1 差分吸收光谱技术简介

差分吸收光谱技术^[14]是利用各种痕量气体在紫外/可见波段的特征吸收来对各种痕量气体进行测量。其基本的原理是 Lambert-Beer 定理

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \sum_i [\sigma_i(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)] N_i L \right\} + B(\lambda) \quad (1)$$

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, $\varepsilon_R(\lambda)$ 为瑞利散射系数, $\varepsilon_M(\lambda)$ 为米散射系数, N_i 为第 i 种气体分子在光路上的平均浓度, 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。

差分吸收光谱是将气体分子的吸收截面分为随波长变化的慢变化部分 $\sigma_{i0}(\lambda)$ 和快变化部分 $\sigma'_i(\lambda)$

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (2)$$

将式(2)代入式(1), 并经变化, 得到

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_i [\sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)] N_i L + B(\lambda) \quad (3)$$

再利用数字滤波去除光谱中的慢变化部分, 即可得到气体分子的差分光学密度 OD

$$OD = \sum_i \sigma'_i(\lambda) N_i L \quad (4)$$

再通过与气体分子吸收截面的最小二乘法拟合, 从而得到各种气体的浓度。

1.2 高分辨 OH 自由基吸收截面的获得

在大气环境下, 我们利用 Voigt 线型对 OH 自由基在 308 nm 附近的特征吸收谱线进行展宽, Voigt 线型是由多普勒展宽和压力展宽共同构成的。经 Voigt 展宽后的 OH 自由基高分辨吸收截面与 Whiting 在 1968 年计算得到的吸收截面误差范围在 3% 以内。

$$F_V(\nu) = \left\{ 1 - \frac{\omega_c}{\omega_v} \right\} \exp(-4 \ln 2 \Delta^2) + \left\{ \frac{\omega_c}{\omega_v} \right\} \frac{1}{1 + 4 \Delta^2} + 0.016 \left\{ 1 - \frac{\omega_c}{\omega_v} \right\} \left\{ \frac{\omega_c}{\omega_v} \right\} \times \left\{ \exp(-0.4(\Delta^2)^{25}) - \frac{10}{10 + (\Delta^2)^{25}} \right\} \quad (5)$$

其中 $\Delta = \frac{(\nu - \nu_0)}{\omega_v}$ 。

Voigt 展宽中, ω_v 的半宽计算公式为

$$\omega_v = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} + \omega_D^2} \quad (6)$$

如果 $\omega_c \gg \omega_D$, 那么 Voigt 线型就近似成为 Gaussian 线型, 线型转换因子 $a = 1.06$ 。如果 $\omega_c \ll \omega_D$, 那么 Voigt 线型就

近似成为 Lorentzian 线型, 线型转换因子 $a = \pi/2$ 。线型转换因子的计算公式为

$$a_v = 1.065 + 0.447 \frac{\omega_c}{\omega_D} + 0.058 \left(\frac{\omega_c}{\omega_D} \right)^2 \quad (7)$$

这样, 多普勒展宽的光谱半宽就可以表示成为一个随温度变化的函数

$$\omega_D(T) = \frac{2\sqrt{2R \ln 2}}{c} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} = \omega_{D0} \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad (8)$$

其中, R 为气体常数, M 为 OH 自由基的摩尔质量, ν_0 为中心波数, ω_{D0} 为 T_0 下的多普勒宽度。

在多普勒效应下, 气体分子的碰撞展宽不仅与温度有关, 同时也与气体分子的密度有关。在标准 T_0 和 P_0 条件下, 压力展宽下的 ω_{c0} 可以表示为

$$\omega_c(T, P) = \omega_{c0} \frac{P}{P_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (9)$$

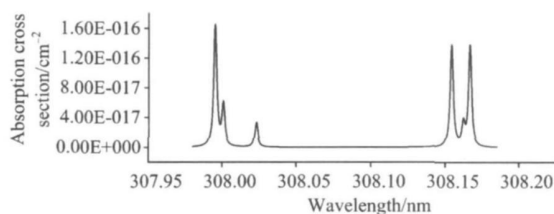


Fig 1 High resolution cross section of OH radicals around 308 nm

2 实验装置

2.1 宽带氙灯光源

本实验中采用的是 150 W 的氙灯光源, 该光源经过了较好的准直。高压氙灯光强主要集中在放电的阴极附近, 经过准直系统的准直, 该光源在经过开放式大口径多次反射池多次反射, 总光程达到 1 500 m 时的光强仍能满足实验需求。

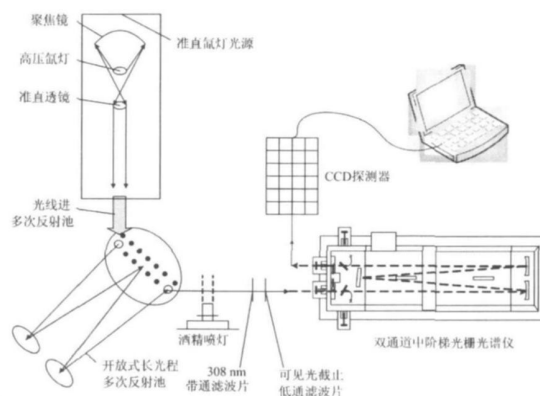


Fig 2 Instruments to measure the OH radicals in the flame

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 White 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 White 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

$$L = 20(\text{多次反射池基长}) \times [N(\text{总反射次数}) \times 2 - 2] \times 2(\text{角反射器增加光程}) \quad (10)$$

实际应用中, 该多次反射池的光程可以达到 160, 320, 480, ..., 3 520 m。

2.3 中阶梯光栅光谱仪

LP-DOAS 系统中为了得到最好的探测限, 需要为探测系统选择合适的光谱分辨率。在选择过程中, 存在两个相对的效应: 为了通过增加进光量来提高信噪比, 可以增加入射狭缝宽度; 但是当入射狭缝的宽度增加时, 会导致光谱分辨率和有效的吸收截面的降低 σ_{EFF} 。如果以高斯线性表示光谱廓线, 这时的信噪比(SNR)就可以近似表示为

$$\text{SNR} = \frac{\Delta\lambda}{\sqrt{G^2 + (\Delta\lambda)^2}} \quad (11)$$

这里 $\Delta\lambda$ 指光谱的分辨率, G 是吸收廓线的半峰宽。当 $\Delta\lambda = G$ 时, SNR 达到最大值。这样, 对流层 OH 测量中, 在一个大气压, 环境温度为 300 K 情况下, OH 在 307 995.1 nm 处的单根吸收线宽 2.5 pm, 因此最好的光谱分辨率为 2.5 pm。

但实际上, 要达到如此高的分辨率, 采用传统的长焦距光谱仪和高刻画光栅是远远不够的。在本实验中我们采用了采用 McPherson 公司的 2061DP 型中阶梯光栅光谱仪, 此光谱仪不但可以很好的解决光通量问题, 同时可以达到很高的光谱分辨率, 满足实验对于光通量和光谱分辨率的要求。该光谱仪的焦距长度为 1 m, 光谱分辨率为 3.3 pm, 光谱重复精度为 0.5 pm。

由于中阶梯光栅光谱仪对光源带宽要求较高。2061DP 型中阶梯光栅光谱仪在光源带宽超过 18 nm 时, 会产生多级衍射, 将其他波长范围的光衍射至 308 nm。因此, 我们在光谱仪入射狭缝前放置一片 308 nm 的带通滤波片和一片可见光截止的低通滤波片来减少宽带氙灯光源对测量结果的影响。

2.5 信号采集系统

本实验中, 我们使用 ANDOR 公司的 DV420A 面阵 CCD 作为光谱信号的采集系统。该 CCD 具有 1024 × 255 个像元, CCD 像元大小为 26 μm × 26 μm, 有效成像区域为 26.6 mm × 6.7 mm, 每秒最多可采集 75 条光谱。结合光谱仪分辨率, 该 CCD 的波长探测范围为 0.535 nm。

3 实验结果

测量污染气体的浓度, 先将获得的吸收光谱经过偏置与暗电流校正, 除以灯谱; 而后经过取指、高通、取对数去除光谱中的瑞利散射和米散射产生的宽带结构和其他的仪器影响, 得到气体的窄带吸收结构; 再通过低通滤波, 减小高频

噪声的影响, 最后得到气体的差分光学密度。同时利用参考截面与仪器函数进行卷积, 并做与大气谱相同的数据处理后, 作为参考谱。将差分光学密度与参考谱进行非线性最小二乘法拟合即可得到痕量气体的浓度。

在本实验中, 由于光谱仪光谱分辨率达到 3.3 pm, CCD 像元数为 1 024 个, 光谱仪在同一时刻可分辨的光谱范围为 0.54 nm。在此范围内, 我们仅进行 OH 自由基一种气体的反演。反演波段为: 307.984 4~308.033 7 nm。

3.1 蜡烛火焰中的 OH 自由基

图 3(a) 是测量灯谱和有 OH 自由基吸收的测量光谱, 其中虚线为测量灯谱, 实线为有 OH 自由基吸收的测量光谱; 图 3(b) 是扣除了氙灯结构的谱(方块点线)与 OH 自由基参考谱(三角点线)的叠加。图 3(c) 是剩余噪声, 为 1.8‰。又因为蜡烛火焰直径约为 2 cm, 因此, 蜡烛火焰中的 OH 自由基浓度约为 6 185 mg · m⁻³。

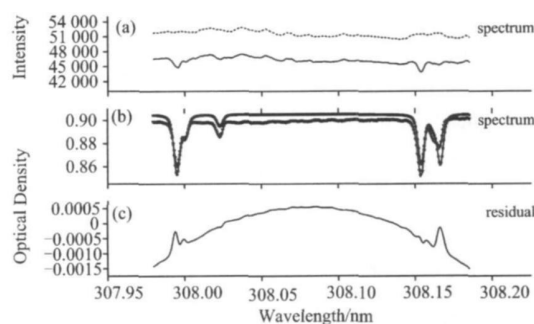


Fig 3 Example for retrieving OH radicals concentrations with DOAS

3.2 酒精灯火焰中的 OH 自由基

图 4(a) 是测量灯谱和有 OH 自由基吸收的测量光谱, 其中虚线为测量灯谱, 实线为有 OH 自由基吸收的测量光谱; 图 4(b) 是扣除了氙灯结构的谱(方块点线)与 OH 自由基参考谱(三角点线)的叠加。图 4(c) 是剩余噪声, 为 2‰。又因为酒精灯火焰直径约为 2.5 cm, 因此, 酒精灯火焰中的 OH 自由基浓度约为 7 066 mg · m⁻³。

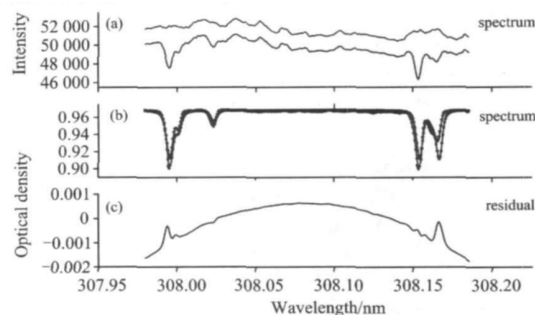


Fig 4 Example for retrieving OH radicals concentrations with DOAS

3.3 酒精喷灯火焰中的 OH 自由基

图 5(a) 是测量灯谱和有 OH 自由基吸收的测量光谱, 其中虚线为测量灯谱, 实线为有 OH 自由基吸收的测量光谱;

图 5(b) 是扣除了氙灯结构的谱(方块点线)与 OH 自由基参考谱(三角点线)的叠加。图 5(c) 是剩余噪声, 为 2.5%。又因为酒精喷灯火焰直径约为 2 cm, 因此, 酒精喷灯火焰中的 OH 自由基浓度约为 $10.12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

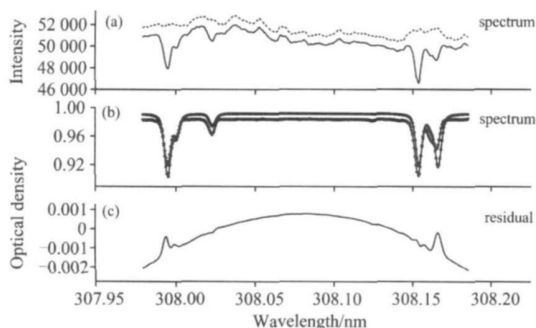


Fig 5 Example for retrieving OH radicals concentrations with DOAS

3.4 实验数据对比

实验对三种燃烧火焰中的 OH 自由基进行了监测与浓度反演, OH 自由基的产生与光子数量有关, 火焰温度越高,

产生的光子数量越多。从以往文献及教科书中得知: 蜡烛的火焰温度通常在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 酒精灯火焰的平均温度在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 酒精喷灯的火焰温度在 $700\sim 1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。因此, 温度越高的情况下, 火焰中的 OH 自由基浓度也应该越高。实验结果显示: 蜡烛火焰中的 OH 自由基浓度约为 $6.185 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 酒精灯火焰中的 OH 自由基浓度约为 $7.066 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$; 酒精喷灯火焰中的 OH 自由基浓度约为 $10.12 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。火焰中的 OH 自由基浓度随温度升高而增加。

4 结 论

本文介绍了基于超高分辨率中阶梯光栅光谱仪的高分辨差分吸收光谱系统的原理及构成, 并利用该系统对火焰中的 OH 自由基进行了测量, 得到了较好的结果。通过实验初步验证了该系统在超高分辨差分吸收光谱方向的应用。通过本项研究, 促进的国内在高分辨差分吸收光谱系统方面的发展, 初步解决了相应的反演算法, 为利用超高分辨差分吸收光谱进行环境监测打下基础。

References

- [1] Martin Hausmann, Uwe Brandenburger, Theo Brauers. Journal of Geophysical Research, 1997, 102(13): 16011.
- [2] Hans-Petr Dorn, Uwe Brandenburger, Theo Brauers, et al. DORN ET AL, 1995, 10: 3373.
- [3] Uwe Brandenburger, Theo Brauers, Hans-Petr Dorn. Journal of Atmospheric Chemistry, 1998, 31: 181.
- [4] Eric Schlosser, Birger Bohn, Theo Brauers. Atmos. Chem., 2007, 56: 187.
- [5] NIE Jin-song, ZHANG Wei-jun, YANG Yong(聂劲松, 张为俊, 杨勇). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2001, 18(2): 123.
- [6] NIE Jin-song, QIN Min, ZHANG Wei-jun(聂劲松, 秦敏, 张为俊). Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics(原子与分子物理学报), 2002, 19(3): 31.
- [7] Dorn H P, Neuroth R, Hofzumahaus A. Journal of Geophysical Research, 1995, 100(4): 7397.
- [8] REN Xin-rong, WANG Hui-xiang, SHAO Ke-sheng(任信荣, 王会祥, 邵可声). Environmental Science(环境科学), 2002, 23(4): 24.
- [9] REN Xin-rong, WANG Hui-xiang, SHAO Ke-sheng(任信荣, 王会祥, 邵可声). China Environmental Science(中国环境科学), 2001, 21(2): 115.
- [10] ZHAO Jian-rong, CHEN Li-hong, YU Gang(赵建荣, 陈立红, 俞刚). Experiments and Measurements in Fluid Mechanics(流体力学实验与测量), 2000, 14(2): 67.
- [11] ZHAO Jian-rong, CHEN Li-hong, YU Gang(赵建荣, 陈立红, 俞刚). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2003, 22(2): 16.
- [12] ZHAO Jian-rong, CHEN Li-hong, YU Gang(赵建荣, 陈立红, 俞刚). Journal of Instrumental Analysis(分析测试学报), 2000, 19(6): 1.
- [13] YANG Shi-run, ZHAO Jian-rong, YU Gang(杨仕润, 赵建荣, 俞刚). Chinese Journal of Laser(中国激光), 1999, 26(10): 883.
- [14] Platt U., Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications. German, Heidelberg, Springer-Verlag Berlin: Heidelberg, 2008. 137.

Measurement of OH Radicals in Flame with High Resolution Differential Optical Absorption Spectroscopy

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 a new developed high resolution differential optical absorption spectroscopy instrument used for the measurement of OH radicals in flame. The instrument consists of a Xenon lamp for light source; a double pass high resolution echelle spectrometer with a resolution of 3.3 pm; a multiple-reflection cell of 20 meter base length, in which the light reflects in the cell for 176 times, so the whole path length of light can achieve 3520 meters. The OH radicals' 6 absorption lines around 308 nm were simultaneously observed in the experiment. By using high resolution DOAS technology, the OH radicals in candles, kerosene lamp, and alcohol burner flames were monitored, and their concentrations were also inverted.

Keywords High resolution differential optical absorption spectroscopy; OH radicals; Echelle spectrometer

(Received Nov. 25, 2010; accepted Mar. 3, 2011)

* Corresponding author