

激光诱导荧光法测定 OH 自由基

田洪海* 邵可声 唐孝炎

(北京大学环境科学中心 100871)

(环境模拟与污染控制国家重点实验室)

摘要 大气氢氧自由基(OH)是对流层大气中的主要氧化剂之一,在大气化学过程中占有重要地位。本文论述了大气氢氧自由基的检测方法,介绍了激光诱导荧光技术及其系统的建立。

关键词 大气化学 氢氧自由基 激光诱导荧光

A Laser-Induced Fluorescence System for OH Radical Measurement

Tian Honghai Shao Kesheng Tang Xiaoyan

(The Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871)

(National Key Lab of Environmental Simulation and Pollution Control)

Abstract Hydroxyl radical (OH) is one of the most important species in the atmosphere as a major oxidant. In this paper, detection methods of OH radical were discussed. A laser-induced fluorescence system for OH measurement was established.

Key Words Atmospheric chemistry Hydroxyl radical Laser-induced fluorescence

1 引言

氢氧自由基(OH)是地球大气的主要氧化剂之一,它几乎能与大气物种发生化学反应,在对流层大气中起着举足轻重的作用。它所涉及的大气化学过程和痕量物种能够直接或间接地影响区域甚至全球的气候变化、臭氧水平以及酸雨等等重大环境问题。因此,对大气氢氧自由基的研究具有极其重要的意义^[1]。

OH 自由基具有高度反应活性,其在大气中寿命很短^[2,3],浓度主要由化学转化过程控制,所以通过现场大气 OH 测量可以为现有对流层快速光化学反应理论提供最有力的检验。但是 OH 的高度活性也给其测量带来了巨大困难^[1],至今没有出现成熟可靠的 OH 测量方法。本文介绍了测量 OH 自由基的几种方法,在实验室建立了一套测量 OH 自由基的激光诱导荧光系统。

2 氢氧自由基测量方法

气态 OH 测量方法有光谱法和非光谱法两类^[1]。光谱法包括激光诱导荧光光谱和激光光学吸收光谱,是基于 OH 分子的光学性质的测量方法;非光谱法包括¹⁴CO 示踪氧化法、辅助离子测量和自旋捕获法等化学转化方法,是基于大气 OH 的化学性质的测量技术。从原理上还可以把 OH 测量方法分为直接法和间接法两种,直接法是直接测量由 OH 浓度引起的净信号响应,间接法测量的信号响应是由其他物种引起的,这些物种与 OH 浓度之间有化学上的定量联系。大气测量还包括遥测和现场测量,遥测是测量远距离的空气团,现场测量则是测量仪器附近的空气。遥测技术(如激光雷达和利用大气发射光谱的测量技术等)可以用来

测量平流层或上对流层的氢氧自由基柱浓度^[4,5]。由于 OH 自由基的活泼性和极低浓度等因素的限制,使得其测量方法均不能满足实际测量的需要,目前较有希望的 OH 测量技术是激光光谱学方法。

3 激光诱导荧光技术

激光诱导荧光技术是用一束已经调谐至特定波长的激光辐照某种原子或分子,使之恰好发生由低电子态向高电子态的共振跃迁。这种激发态的分子随即自发辐射放出荧光,叫做激光诱导荧光(Laser-induced fluorescence,简称 LIF)。在实验过程中,往往可以做到保持激光强度和仪器条件不变,于是总荧光强度便正比于始态的浓度,这就是 LIF 法测定物质浓度的理论依据。

在环境温度下,OH 自由基基本上处于基态的两个最低转动能级上。LIF 对 OH 的激发一般选择($A^2\Sigma^+, v'=1$) \leftarrow ($X^2\Pi, v''=0$)吸收线,吸收波长位于 282nm 附近的紫外光谱区,习惯上称为 282nm 激发机制。如果体系中存在其它碰撞分子,OH($A^2\Sigma^+, v'=1$)在发射荧光之前将发生快速碰撞弛豫,到达 $v'=0$ 能级,然后发射(0,0)带荧光。个别情况下,LIF 也可以选择($A^2\Sigma^+, v=0$) \leftarrow ($X^2\Pi, v''=0$)吸收线,其吸收波长在 308nm 附近,故称之为 308nm 激发机制。由于 308nm 激发光与所测荧光(中心波长在 309nm)接近,所以应用较为困难。

LIF 仪器装置包括激发光源、气体荧光池、检测系统三部分(图 1)。光源多采用可调谐染料激光器,检测系统包括光电转换装置和信号采集处理装置,一般用高增益光电倍增管将 OH 荧光信号转换为电信号,然后用 Boxcar 门积分平均器或光子计数器采集信号,可达到较高的灵敏度。

* 现通讯地址:北京市朝阳区育慧南路 1 号国家环境分析测试中心(10029)

LIF 的优点在于简单、灵敏而分辨率高。从原理上讲, LIF 光谱是在零背景上的一系列正信号, 而且, 对于在同一波长有吸收而在不同波长发出荧光的样品, 只要选择合适的滤波器就可以用 LIF 方法对样品进行选择测量, 因此 LIF 方法比普通的吸收测量具有更高的灵敏度和选择性。

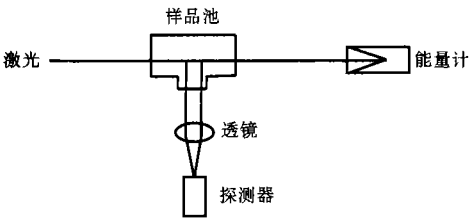


图 1 激光诱导光谱实验的一般装置

4 LIF 系统的建立

我们建立的一套激光诱导荧光系统(图 2), 包括激光系统、荧光监测系统和电子检测系统等部分, 并配备了微机数据采集和处理系统。

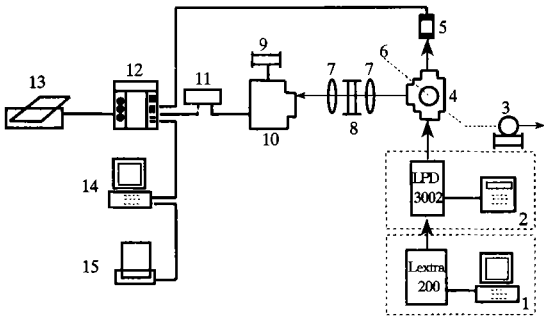


图 2 激光诱导荧光系统示意图

- 1. 准分子激光器 2. 染料激光器 3. 空气泵 4. 气体荧光池
- 5. 激光能量计 6. 样品气流 7. 石英透镜 8. 带通滤波器
- 9. 直流高压电源 10. 光电倍增管 11. 前置宽带放大器(可选)
- 12. Boxcar 积分平均器 13. 绘图仪 14. 数据采集和存储计算机
- 15. 图形打印机

4.1 激光系统

激光系统由准分子(XeCl)激光器和染料激光器组成, 是德国 Lambda Physik 公司的产品, 表 1 列出了两台激光器的主要性能指标。

表 1 激光器性能一览表

准分子激光器		染料激光器	
型号	LEXTRA200	型号	LPD3002CES
谐振腔	Al-MgF ₂ /MgF ₂	激活介质	Coumarin 153
工作介质	XeCl	倍频输出波长	220 ~ 295nm
激光波长	308nm	波长精度	± 0.05nm
输出功率	20MW(峰值), 15W(平均)	波长重复性	± 6.3 × 10 ⁻⁴ nm
脉冲能量	400mJ(1Hz, 22kV)	标称带宽	0.19cm ⁻¹
脉冲持续时间	~28ns(FWHM)	发散角	0.5mrad

两台激光器的控制系统互相独立。准分子激光器由一台 Hyundai425S 微机控制, 通过光纤与准分子激光器相连。染料激光器由一台小型集成控制器完成调试、校准、扫描和参数设定等方面的控制功能。

4.2 荧光监测系统

荧光监测系统包括气体荧光检测池、光学收集系统和

光电探测器三部分。荧光检测池(图 3)选用不锈钢和硬质玻璃两种材料, 光学窗口用石英玻璃密封。玻璃气体池的内壁均匀地涂以碳黑以减少散射背景。

光学收集系统包括两个石英透镜和一个带通滤波器。透镜组的作用是收集荧光并聚焦到光电倍增管的受光窗口上。带通滤波器的作用是从背景中提取 OH 荧光信号, Barr Associates 公司生产的 Cary2400 型带通滤波器中心透射波长 309.5nm(带宽 5nm), 最大透射率 25—30%。光电倍增管选用 HAMAMATSU 公司生产的 R928P 型侧窗式快速响应光电倍增管, 具有较高的量子效率和较低的暗电流。

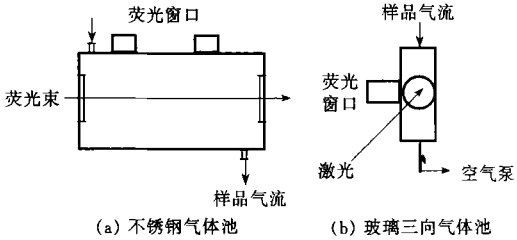


图 3 气体荧光检测池

4.3 电子检测系统

光电倍增管是检测弱光信号的最佳选择, 而选择测量光电倍增管信号的仪器则取决于多种因素, 如信号强度、信号的时间和频率分布、各种噪声来源及其时间关系和频率分布等。实验选择美国 Stanford Research Systems 公司的 Boxcar 门积分平均器, 能够生成 2ns-15ms 宽度连续可调的取样门, 延迟时间 1ns-100ms。快速门积分器对门内的输入信号进行积分, 并对门宽归一化, 输出与门内平均信号成正比的电压值, 不存在饱和效应。滑动指数平均器可以对 1-10000 个数据样品求滑动平均值, 从而有效降低随机噪声背景。理论上可以通过这种平均技术把信号转化为平均值, 而把噪声平均到零。

5 系统测试和优化

5.1 合理布置光学系统

激光诱导荧光测量 OH 技术的关键在于如何从强干扰背景中提取微弱的 OH 荧光信号。首先光子学系统的合理布置非常重要, 因为激光束直径只有 2.0mm, 它经透镜组在光电倍增管受光窗口的映像宽度也只有 2.0mm, 而荧光检测池直径达 10.0cm, 所以光电倍增管受光窗口中心必须与检测池轴线的映像重合, 以达到最高的光学收集效率。实验中采用 Tektronix 2440 数字存储示波器监视光电倍增管的输出信号, 调节检测池和光电倍增管的相对位置使信号最大。用 Cary2400 型带通滤波器从激光散射背景中分辨提取荧光信号。

5.2 统一触发

LIF 触发检测系统一般采用光电二极管。从激光束中分出一小部分在光电二极管上产生电压脉冲, 作为电子检测系统的触发信号。这种方触发方案增加了仪器结构上的复杂性, 功能上也存在缺陷, 荧光信号与触发信号之间的延迟时间太短, 不利于荧光信号的截取。本实验使用自制脉冲倒相器, 使染料激光器的触发脉冲经过倒相后触发 Box-

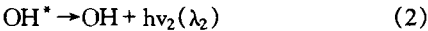
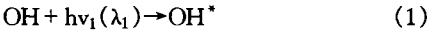
car 积分平均器。这样由染料激光器内触发器统一触发准分子激光器和 Boxcar 门积分平均器,解决了激发波长扫描与 Boxcar 取样扫描之间不同步的问题。

5.3 能量归一化

由于每个激光脉冲的能量不完全相同,会造成荧光信号强度的起伏。通过监测每个激光脉冲的能量,可以获得能量归一化的荧光信号,消除由于激光能量波动带来的噪音干扰。脉冲能量监测采用国产 LM-3A 型激光能量计,通过 Boxcar 完成能量归一化操作。

5.4 信号估计

用波长为 λ_1 的激光将 $\text{OH}(X^2\Pi, v''=0)$ 激发至上能级 $A^2+\Sigma^+(v'=1)$, $\text{OH}(A^2+\Sigma^+v'=1)$ 与周围大气分子(主要是氧和氮分子)碰撞而发生快速振动弛豫,到达 $A^2+\Sigma^+(v'=0)$ 能级,然后返回基态 $X^2\Pi(v''=0)$,放出波长为 λ_2 的荧光:



那么电子检测器所测量的荧光信号 F 可表示为:

$$F = P_{\lambda_2} E_d E_e \tag{4}$$

式中 F 为每次脉冲测量的荧光光子计数, P_{λ_2} 为脉冲期间 OH 发射的 λ_2 荧光光子总数, E_d 为荧光监测系统对 λ_2 荧光的光学检测效率, E_e 为电子检测系统的电子检测效率。

在典型的实验条件下, LIF 系统的电子检测效率 E_e 近似等于 1^[6] 光学检测效率 E_d 则与多种因素有关:

$$E_d = \gamma_{\lambda_2} Y_{\lambda_2} Z_{\lambda_2} \phi_f \tag{5}$$

其中 γ_{λ_2} 为可收集的 λ_2 波长荧光在总荧光中所占的分数, 在环境条件下对于 OH 的 (0,0) 带荧光而言 γ_{λ_2} 约为 70%, 其余为 (1,1) 带荧光^[7], Y_{λ_2} 是光学元件对 λ_2 荧光的光学收集效率, Z_{λ_2} 是光学滤波片的透射率, ϕ_{λ_2} 是光电倍增管在 λ_2 波长处的量子效率。

$$P_{\lambda_2} = E_{\lambda_1} A_{\lambda_1} L \phi_f [\text{OH}] \tag{6}$$

其中 E_{λ_1} 为 λ_1 激发波长的光学泵浦效率, A_{λ_1} 为激光束截面, L 为荧光检测的有效光程长度, ϕ_f 为荧光效率, $[\text{OH}]$ 为 OH 浓度。

所谓光学泵浦效率 E_{λ_1} 就是基态 OH 自由基吸收 λ_1 激光光子的分数:

$$E_{\lambda_1} = \left[1 - \exp\left(-\frac{P_{\lambda_1} \sigma_{\lambda_1}}{A_{\lambda_1}}\right) \right] \times f_0 \times S_{\lambda_1} \tag{7}$$

式中 P_{λ_1} 是 λ_1 激光脉冲的光子通量, σ_{λ_1} 为 OH 自由基在 λ_1 处的有效吸收截面, f_0 为 OH 在被 λ_1 激光激发的基态能级上的集居分数, 校正项 S_{λ_1} 近似为 1^[8]。

荧光效率 ϕ_f 是指发射荧光的激发态 OH 占总数发态 OH 分子的分:

$$\Phi_f = k_f / (k_f + k_d + k_q [\text{M}]) \tag{8}$$

其中 k_f 是 OH 荧光发射的速率常数, k_d 则包含了所有其它单分子退激过程的一级速率常数, k_q 为双分子电子猝灭过程的速率常数, $[\text{M}]$ 为猝灭物种浓度。

于是总荧光信号为:

$$F = E_{\lambda_1} E_d E_e \phi_f V [\text{OH}] \tag{9}$$

根据理论计算公式和本实验室条件可估计当荧光信号为 1 光子/脉冲时 LIF 系统测量的 OH 浓度(表 2)。

表 2 LIF-OH 系统荧光信号测量估计

项 目	E_{λ_1}	E_d	ϕ_f	$V(\text{cm}^3)$	$[\text{OH}](\text{OH}/\text{cm}^3)$
因 子 取 值	$P_{\lambda_1} = 7.1 \times 10^{13}$ $\sigma_{\lambda_1} = 6.44 \times 10^{-17}$ $A_{\lambda_1} = 0.031$ $f_0 = 0.8$ $S_{\lambda_1} = 1.0$	$\gamma_{\lambda_2} = 0.7$ $Y_{\lambda_2} = 0.01$ $Z_{\lambda_2} = 0.25$ $\Phi_{\lambda_2} = 0.5$	$k_f = 1.4 \times 10^6$ $k_d = 0.0$ $k_q(\text{N}_2) = 2.5 \times 10^{-11}$ $k_q(\text{O}_2) = 1.1 \times 10^{-11}$ $k_q(\text{H}_2\text{O}) = 5.5 \times 10^{-10}$ $[\text{N}_2] = 1.9 \times 10^{19}$ $[\text{O}_2] = 4.9 \times 10^{18}$ $[\text{H}_2\text{O}] = 10^{16} \cdot 10^{17}$	$A_{\lambda_1} = 0.031$ $L = 2.4$	$E_{\lambda_1} = 0.11$ $E_d = 8.75 \times -4$ $E_e = 1$ $\Phi_f = 2.41 \cdot 2.61 \times 10^{-3}$ $V = 0.074$ $F = 1$
结果	0.11	8.75×10^{-4}	$2.41 \cdot 2.61 \times 10^{-3}$	0.074	$5.4 \times 10^7 - 5.8 \times 10^7$

6 结 论

OH 自由基的高度反应活性、极低大气浓度及其快速表面损失等特性要求其检测技术必须具有良好的选择性和真实的空白响应。迄今为止尚没有一种 OH 测量技术能够完全符合这个标准, 光谱法是最有前途的 OH 测量方法, 其中激光诱导荧光技术已经在实验室和部分现场 OH 测量中取得了成功^[1]。我们建立了一套实验室测量 OH 自由基的激光诱导荧光系统, 首先用于测量大气光化学反应过程中的 OH 自由基, 并希望在将来能够用于大气 OH 自由基的测量。

7 参考文献

1 田洪海, 朱政, 唐孝炎, 大气氢氧自由基测量技术研究进展, 重庆环境科学, 19

(3):14-18, 1997
2 Comes F. J. Et al., Tropospheric OH: Local measurements and their interpretations, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96(3), 284-286, 1992
3 Prinn R. G., The interactive atmosphere: Global atmospheric-biospheric chemistry, Ambio, 23(1), 50-61, 1994
4 孙景群, 激光探测大气污染, 北京: 科学出版社, 1992
5 Burnett C. R. and Burnett E. B., The regime of decreased OH vertical column abundances at Fritz Peak Observatory, CO: 1991-1995, Geophys. Res. Lett. 23 (15), 1925-1927, 1996
6 Davis D. D. et al., Airborne laser induced fluorescence system for measuring OH and other trace gases in the parts-per-quadrillion to parts-per-trillion range, Rev. Sci. Instrum., 50(12), 1505-1516, 1979
7 Selzer P. M. and Wang C. C., Quenching rates and fluorescence efficiency in the $A^2\Sigma^+$ state of hydroxyl radical, J. Chem. Phys., 71(9), 3786-3791, 1979
8 Rodgers M. O., K. Asai, D. D. Davis, photofragmentation-laser induced fluorescence: A new method for detecting atmospheric trace gas, Appl. Opt., 19(21), 3597-3605, 1980