

激光诱导荧光测量 OH 的内标定技术

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 在实验室建立了激光诱导荧光系统(LIF)的氢氧自由基内标定方法,通过理论论证和实验检验,该标定技术可以在较宽的浓度范围(2×10^7 ~ 4×10^9 OH/cm³)内对 LIF 系统进行标定,是一种原理简单的 LIF 标定技术。

关键词 激光诱导荧光 氢氧自由基 内标定技术

Internal Calibration of Laser-Induced Fluorescence System

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 A novel OH calibration method for laser-induced fluorescence (LIF) system has been established. The so-called internal calibration method is a kind of dynamic calibration technique and can generate a wide range of OH concentrations from 10^7 cm⁻³ up to 10^9 cm⁻³. One LIF system was calibrated with the internal calibration technique and the regression equation was given.

Key Words: Laser-induced fluorescence, Hydroxyl radical, Internal calibration

1 引言

大气氢氧自由基(OH)在大气化学中占有十分重要的地位,由于 OH 自由基的高度活泼性使得它的定量测量十分困难。激光诱导荧光技术(简称 LIF)是基于 OH 自由基光谱性质的一种检测方法,正在成为 OH 自由基测量方法的主要发展方向。但它本身不是一种绝对测量方法,不能通过基本物理参数直接把信号转化为 OH 浓度。这意味着必须通过其他手段对激光诱导荧光系统进行标定。由于高度活泼的气态 OH 自由基不存在稳定浓度的标准样品,目前又缺乏其它灵敏可靠的 OH 绝对测量技术进行对比,所以激光诱导荧光系统尚没有统一的标定方法。本文建立了一种崭新的激光诱导荧光系统 OH 标定方案—内标定技术,为大气 OH 自由基的测量及其大气化学机理研究提供了方法支持。

2 传统的 OH 标定方法

2.1 相对光谱法

相对光谱法是利用大气 N₂ 分子对 LIF 激发光的拉曼散射信号作参比,同时收集和测量 OH 荧光和 N₂ 分子拉曼散射信号,并假设两者在激发机制和收集效率上完全相同,通过消去比例系数即可得到 OH 浓度。

相对光谱法在可靠性方面存在着很大争议^[1]。因为 OH 荧光(309nm)和 N₂ 分子散射光(302.5nm)波长相隔较远,且强度差别较大,两者的收集效率不可能完全相同;而

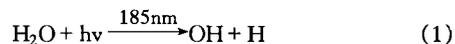
且 N₂ 分子散射光是偏振化的,而 OH 荧光是非偏振的,两者之间的比较可能带有较大的系统误差。所以从任何意义上来说它都不能算作一种真正的标定方法,而只能作为一种对比手段来比较不同 LIF 系统的相对光学收集效率,不能取代 OH 浓度的绝对标定。

2.2 参比池法

参比池(又称校准池)是一个封闭的石英反应池,其中充以一定比例的 O₃、H₂O 和 He 的混合气^[2]或者只充 H₂O 和 He^[3],在紫外光的照射下通过光化学反应产生高浓度的 OH 自由基($>10^{10}$ OH/cm³)。这种参比池的主要功能是作为激光激发波长的精确调谐,如果将参比池放置在同一激光光路中,并知道池中气体的准确浓度,即可确定一定光强下产生的 OH 浓度,从而达到标定 LIF 系统的目的^[4]。显然,参比池方案作为 LIF 系统的标定手段是不合适的,因为无论池中气体浓度控制得多么准确,它所产生的标定结果也只有一个点,而且与被测 OH 的浓度差别可能很大,从而带来很大的误差。所以参比池应该作为一种波长校准装置,而不能作为 LIF 系统的标定方法^[3]。

2.3 动态标定法

动态标定法是九十年代发展起来的一种绝对标定技术,其目的是获得一定 OH 浓度范围内的标准曲线。已经出现的动态标定方案是基于 H₂O 紫外光解产生 OH 自由基的原理



通过控制紫外光强度或水的浓度可以得到不同浓度的 OH

* 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(100029)

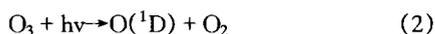
自由基,从而达到标定 LIF 系统的目的^[5]。该标定系统生成的 OH 自由基浓度约为 $10^8 \sim 10^{10}$ OH/cm³, 标定误差 $\pm 50\%$ ^[6]。

H₂O 光解标定方法结构复杂,费用较高。从结构上看,在标定反应管到荧光检测池之间还有一段传输距离,标定量管产生的 OH 自由基在到达荧光检测池被 LIF 测定之前这段时间约为 5S^[6],可能存在着影响 OH 标定浓度的化学和物理过程。另外,H₂O 的光解反应(1)除了生成一个 OH 自由基,同时生成了一个 H 原子,它与痕量物种(如 O₂、CH₄ 等)发生反应的结果是消耗 OH,最终引入大小未知的标定误差。另外,在这段传输时间内也存在着 OH 的壁损失,其大小也是无法估计的。

3 内标定技术

3.1 基本原理

内标定方案利用 O₃/H₂O 体系在紫外激光照射下发生连续光化学反应生成 OH 自由基:



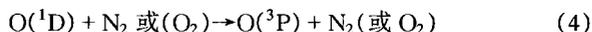
由标定系统产生一定浓度的 O₃ 和 H₂O,与稀释气流一道进入荧光检测池,在激光作用下经反应(2)和(3)产生一定浓度的 OH 自由基,并被同一束激光激发和检测。由于标定源 OH 的生成和 LIF 检测过程发生在同一激光脉冲中,所以称为“内标定”技术。

内标定方案是基于如下考虑:(1)高度活泼的 OH 自由基化学寿命很短(大气条件下只有 0.1-1s),壁损失较大,不能按照传统的标定思路先生成 OH 自由基再送入检测池测量;(2)O₃ 和 H₂O 较容易生成和控制浓度,而且可以获得较宽的浓度范围;(3)O₃ 在 LIF 系统的 OH 激发波长(282nm)处光解效率较高,生成 OH 的过程(反应 2 和 3)可以发生在 0.1ns 的时间尺度内,而且激光脉冲的光子密度很高,所以在一个激光脉冲内(约持续 28ns)有足够的机会生成 OH 并得到检测;(4)在激光作用下 O₃/H₂O 反应机制和初生 OH 振动-转动分布的细节已经研究得比较清楚,可以建立光化学和光物理模式来检验标定过程的可靠性。

3.2 OH 标定浓度计算

OH 标定浓度的计算由一个纳秒时间分辨的光化学模式完成,计算结果取脉冲时间内的平均 OH 浓度。在 28ns 反应时间内,次级化学反应干扰可以忽略不计;由于标定过程发生在荧光检测区体积内,即 OH 只存在于荧光检测池中心轴线上直径为 $\phi 0.2$ cm 的范围内,而荧光检测池的直径达 $\phi 10$ cm,所以不存在一般意义上的壁损失;另外,OH 自由基在 28ns 时间内的扩散过程也可不予考虑。所有这些优势都是其他标定方案所不能比拟的。

反应(2)和(3)是生成 OH 的快速过程,另外还有一个 O(^1D)去活化的竞争反应:



根据反应(2)~(4),从速率方程出发求 OH 生成浓度:

$$\frac{d[O(^1D)]}{dt} = J_{O_3}[O_3] - [O(^1D)](k_3[H_2O] + k_4[N_2] + k'_4[O_2]) \quad (5)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = 2k_3[H_2O][O(^1D)] \quad (6)$$

其中[X]代表 X 物种的浓度,k 为反应速率常数,J_{O₃}为反应(2)的光化学速率常数(S⁻¹),

$$J_{O_3} = \frac{I\sigma\phi}{\pi d^2/4} \quad (7)$$

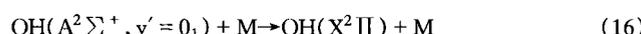
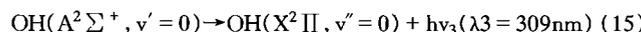
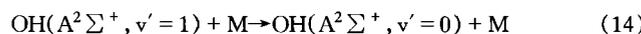
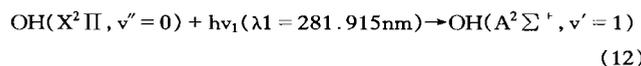
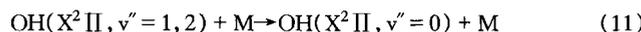
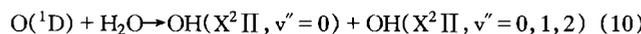
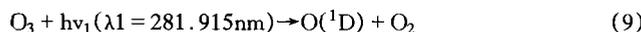
式中 σ 和 ϕ 分别为 O₃ 在光解波长 λ 处的吸收截面和量子产额,d 为激光光速直径,I 为激光在脉冲期间 t 时刻的光子强度,且 I 满足

$$\int_0^\tau I(t)dt = \frac{E}{hc/\lambda} \quad (8)$$

其中 τ 为激光脉冲宽度,E 为激光脉冲能量。上述式(5)~(8)中各激光参数和稳定物种浓度及反应速率常数等值均为已知,理论上应该可以计算出生成的 OH 浓度,但由于在标定过程中生成和检测一个 OH 需要两个光子,前面的光子不能检测后生成的 OH,所以需要建立一个时变模式来模拟这一标定过程,并通过该模式求算脉冲过程中生成的 OH 浓度。

3.3 OH 能级分辨模式

构造了一个基于脉冲内 OH 标定过程的时变模式,用来模拟 LIF 系统在 OH 标定时发生在激光脉冲内的光化学过程和光谱学过程。由于模式中包含了涉及 OH 自由基的电子-振动-转动能级跃迁和碰撞过程,所以称之为“OH 能级分辨模式”。



初生 OH 有一部分集居在较高的振动和转动态^[7],高振动态的 OH 通过碰撞弛豫回到零振动态。OH 被激发到电子激发态高振动态 OH(A²Σ⁺, v' = 1)后可以直接回跃发射(1, 1)带荧光,也可以发生碰撞弛豫到达零振动态 OH(A²Σ⁺, v' = 0)然后返回基态发射(0, 0)带荧光。过程(16)是激发态 OH 的碰撞失活(猝灭)。在以上涉及能量转移过程的 M 物种必须对不同的碰撞分子分别加以考虑,在实验条件下 M 包括 N₂、O₂、和 H₂O 等。

模式输入参数包括激光脉冲的能量分布、检测池的几何参数以及标定气流中的 O₃ 和 H₂O 的浓度,输出脉冲过程中产生的 OH 自由基标定浓度以及理论荧光数密度随时间的变化等结果,并记录各积分步长的计算信息。

由于内标定方案是在同一激光脉冲内完成 OH 自由基的生成和检测,方法可行的首要条件是 OH 浓度和荧光信

号之间存在线性关系。利用 OH 能级分辨模式对每一次 O₃/H₂O 标定过程计算 OH 标定浓度和 LIF 荧光强度。计算结果表明在实验条件下, OH 标定浓度与理论荧光强度之间存在很好的线性关系(图 1)。

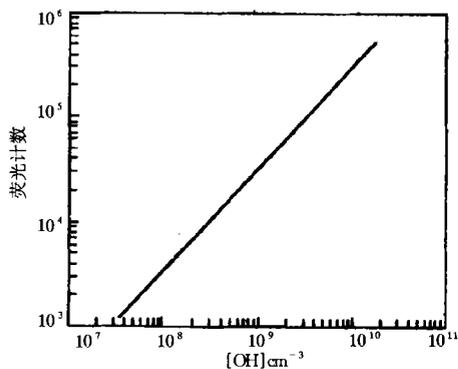


图 1 模式计算 OH 标定浓度与荧光强度的关系

模式计算结果还表明在实验条件下, 标定 OH 的基态集居数在激光脉冲过程中的减少幅度不超过 1%, 说明该 LIF 系统不存在饱和效应。

4 内标定系统的建立

内标定系统主要由空气过滤器、臭氧发生器、水蒸气发生器以及气体混合器等部分组成(图 2)。空气经两级过滤去除 H₂O、O₃、气溶胶和大部分有机化合物等组分之后分成三路, 大部分作为稀释气直接到达气体混合器, 另外两小部分分别进入 O₃ 发生器和水蒸气发生器, 各路气流分别有控制阀和流量计调节和读出流量。最后这三路气流在混合器中混合均匀, 并送到气体荧光检测池进行标定。

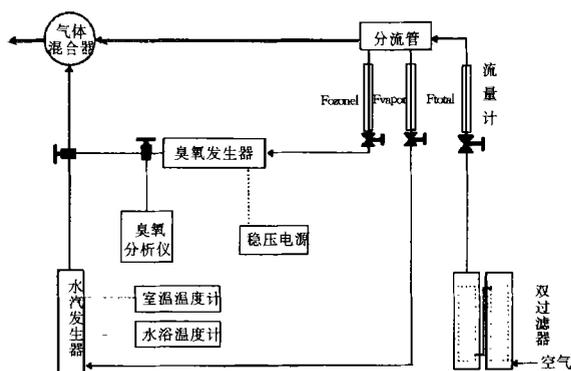


图 2 OH 内标定系统示意图

臭氧发生器采用 O₂ 紫外光解法产生 O₃, 通过调节光强或干洁空气的流速可以控制产生 O₃ 的浓度, O₃ 浓度范围从几十 ppb 到几 ppm, 具有很好的稳定性和重复性。紫外光源采用两支 6W“三井”牌紫外灯管, 封闭在流线型玻璃管内以提高光解效率和减少室内污染。两支紫外灯由稳压电源供电。从图 2 可以看到, 标定系统设计成 O₃ 气流首先与水蒸气发生器支流混合, 然后才进入气体混合器。这样做的目的是为了防止温度较低的饱和水蒸气在到达混合器之前在

管路中凝结, 并使两者温度互补, 再经过与主气流混合后, 到达荧光检测池的标定气流基本上可以达到环境温度。

水蒸气发生器利用分流法原理, 采用鼓泡饱和器产生饱和水蒸气, 经过与稀释气混合后即可得到一定的 H₂O 浓度。设鼓泡气流与稀释气流的分流比为 X, 则混合气的相对湿度 r. h. 可表示为:

$$r. h. = \frac{X}{[1-(1-X)e_s/P_s]} \times 100\% \quad (20)$$

其中 e_s 为鼓泡饱和器中的水汽分压, P_s 为饱和器中的总压力。

在实际设计过程中, 考虑到标定应在环境温度下进行, 而水温一般低于室温, 所以应对式(20)进行温度校正。将整个鼓泡饱和器浸没在大水槽内, 同时测量水温和室温, 计算时将温度差别的因素考虑在内。

整个标定系统与一台美国产 G21DX 型无油空气泵相连, 标定系统总流量可以在 5.0-30.0L/min 之间调节, 臭氧和水蒸气支路的流量范围为 0—1.0L/min。

5 标定系统测试

5.1 流量计校准

浮子流量计用长春市仪表厂生产的 SQL-1 型湿式气体流量计的流量计进行校准。SQL-1 型湿式气体流量精度为 ±1%, 对三个浮子流量计整刻度读数的校准结果表明, 标定误差均小于 ±10%, 可以满足标定系统的精度要求。

5.2 臭氧浓度标定

O₃ 浓度用美国热电子公司生产的 49 型紫外吸收 O₃ 分析仪测量, 精度 ±1ppb。臭氧发生器的出口 O₃ 浓度以及荧光检测池的入口 O₃ 浓度经过测定对比, 经稀释换算后二者在 ±5% 的误差范围内是一致的。

分别在 4 个流量下测定臭氧发生器生成 O₃ 的浓度, 并在五天内重复测量 5 次, 每次测量时间 50 分钟, 结果表明, 臭氧发生器的重复性很好, 各流量下 5 次平行测量的相对偏差不超过 ±3%, 符合标定系统的质量控制要求。

O₃ 浓度与流量之间不存在线性关系(图 3), 在实际标定操作中, 只选择臭氧流量计整数刻度处的流量(即 F_{O₃} = 0.5, 0.6, 0.8, 1.0L/min)产生 O₃, 此时的 O₃ 浓度是直接测量的结果, 从而可以保证标定的准确性。

5.3 水蒸气浓度计算和检验

水蒸气发生器产生的水蒸气浓度是通过计算获得的, 并采用绝对称重法进行标定。饱和水汽压可以利用 Wexler 经验公式^[8]求算:

$$\ln e_w = \sum_{i=0}^6 g_i T^{-2} + g_7 \ln T \quad (21)$$

其中 e_w 为温度为 T 时的饱和水汽压, g_i 和 g₇ 为系数^[8]。

根据流量和水温利用式(21)计算出鼓泡饱和器在单位时间内产生的水汽质量(W_汽), 又由室温和稀释气总流量可以计算出标定气流中的 H₂O 含量。

采用国际湿度基准(即重量法)对水蒸气发生器进行标定。用两个球状玻璃吸收管收集标定气流中的水分, 根据

表 1 O₃/H₂O 混合气发生部分的误差估计

误差源	决定因素	误差大小
流量计	标定误差	≤10%
温度计	读数误差等	<2%
臭氧发生器	标定误差	8%
水汽发生器	标定误差	4%
壁损失	流场不均匀	<2%
合计	误差加和	<26%

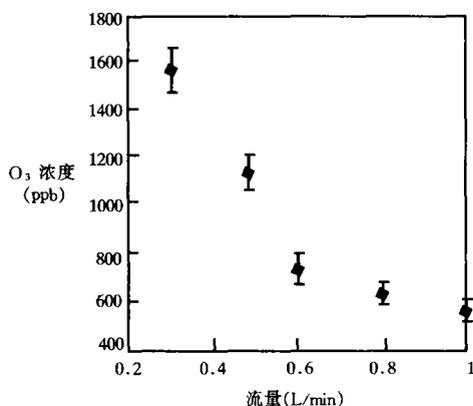


图 3 臭氧浓度标定结果

吸收时间和吸收前后的重量差确定水汽生成速率 ($W_{\text{称}}$), 实验结果与计算值是一致的(图 4), 标定误差为 ±4%。

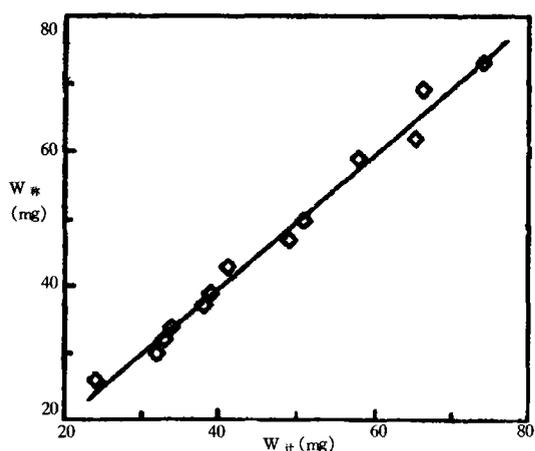


图 4 水蒸气发生器标定结果

5.4 标定系统误差分析

由于内标定系统并不直接产生标准浓度的 OH 自由基, 而是生成标准浓度的 O₃ 和 H₂O, 所以能大大减小因自由基不稳定造成的不确定性。利用激发激光脉冲本身光解 O₃/H₂O 混合气产生 OH 来标定 LIF 系统是一个新思路, 由于内标定过程的详细光谱学机制的定量研究还不够全面, 因此可能带来一定的误差。

标定系统的 O₃ 和 H₂O 发生部分的误差可能来自流量计、温度计、臭氧发生器、水汽发生器以及气体管路和荧光检测池入口等部分。流量计读数和调节误差已经反映在它们的标定误差之中, 考虑到标准方法自身的不确定性。总误差不超过 ±10% (实际标定误差 < ±8%)。臭氧发生器采用了直接测量的方法进行标定, 水蒸气发生器采用称重法进行绝对标定, 所以其误差大小都比较确定(表 1)。另外, 测量发现 O₃ 和 H₂O 的壁损失很小 (<2%)。总之, 内标定系统可以满足 LIF 系统的标定需要。

5.5 LIF 系统标定

先后进行了 16 次 LIF-OH 系统标定实验, 共获得 85 个

有意义的标定数据。标定实验获得了跨越两个数量级的 OH 浓度范围 ($2 \times 10^7 \sim 4 \times 10^9 \text{ OH/cm}^3$), 用最小二乘法进行线性回归, 得到荧光信号对 OH 浓度的回归关系式:

$$S_{\text{OH}} = (0.66 \pm 0.57) + (5.61 \pm 0.06) \times 10^{-8} [\text{OH}] \quad (22)$$

其中的 S_{OH} 是指 OH 自由基的归一化荧光信号。[OH] 为荧光检测区的 OH 标定浓度。式(22)的相关系数大于 0.999, 可见荧光信号与 OH 浓度之间具有很好的线性关系(图 5)。截距相当于 OH 自由基浓度为零时的空白信号, 截距的标准偏差 (± 0.57) 反映了所有参加回归的数据波动的平均结果。

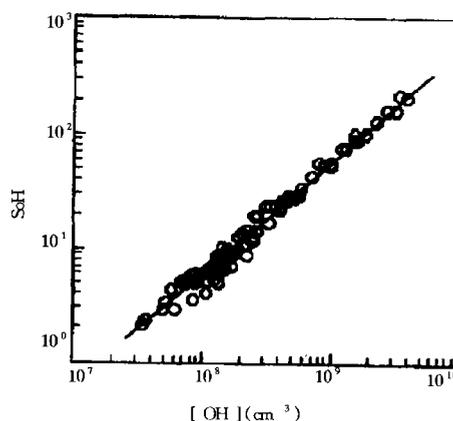


图 5 LIF-OH 系统标定结果

6 结论

LIF 技术是一种相对测量方法, 而高度活泼的 OH 自由基不存在稳定的标准物质, 所以对 LIF 测量系统的标定是一个难题。其他的 OH 标定方法基本上都是先通过某种途径生成一定浓度的 OH 自由基, 然后引入 LIF 荧光检测池进行标定测量。这些标定方法的一致缺点是不能保证生成的 OH 自由基在传统过程中保持浓度恒定。内标定技术是在同一束激光中生成和检测 OH, 从而达到标定系统的目的, 避免了 OH 自由基的输送过程, 减少了系统误差。

参考文献

- 1 Davis, D. D., Steven D. Fischer and Michael O. Rodgers, Theoretical and experimental assessment of the ozone/water interference problem in the detection of natural levels of hydroxyl via LIF; Geophys. Res. Lett., 9(1), 101-104, 1982
- 2 Davis, D. D.; W. S. Hepas; D. Philen; M. Rodgers; T.

McGee; A. Nelson and A. J. Moriarty; 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

3 Wennberg, P. O., R. C. Cohen, N. L. Hazen, L. B. Lapson, et al., Aircraft-borne, laser-induced fluorescence instrument for the in situ detection of hydroxyl and hydroperoxyl radicals, Rev. Sci. Instrum., 65(6), 1858-1876, 1994

4 Davis, D. D., M. O. Rodgers, S. D. Fischer and K. Asia; An experimental assessment of the ozone/water interference problem in the detection of natural levels of hydroxyl via

LIF; Geophys. Res. Lett., 8(1), 69-72, 1981

5 Eisele, F. L. and D. J. Tanner, Ion-assisted tropospheric OH measurements, J. Geophys. Res., 96(D5), 9295-9308, 1991

6 Schultz, M., Martin Heitlinger, Djuro Mihelcic, Andreas Volz-Thomas, Calibration source for peroxy radicals with built-in actinometry using H₂O and O₂ photolysis at 185 nm, J. Geophys. Res. 100(D9), 18811-18816, 1995

7 Gericke, K.-H., Comes, F. J., Influence of rotational relaxation on tropospheric OH LIF measurements, Z. Naturforsch., 37A, 559-563, 1982

8 李英干, 范金鹏, 湿度测量, 北京: 气象出版社, 1990

大气中五氧化二磷测定的研究

A Study of Determination P₂O₅ in the Atmosphere

翁炜勋

(上海市徐汇区环保研究所 上海 200032)

摘要 研究用钼兰比色法测定大气中五氧化二磷的方法, 使用过氯乙烯滤膜采集大气样品, 用 SnCl₂ 甘油溶液为还原剂, 研究了钼酸铵的用量、显色时的酸度等条件的影响, 还对硅和砷的干扰和消除方法进行研究, 本方法通过了标准方法验证程序, 表明该方法的精密度和准确性高, 适用于大气环境中五氧化二磷的测定。

关键词 大气 五氧化二磷 环境监测

五氧化二磷 P₂O₅ 即是磷酸酐, 是白色粉末或结晶物, 凡生产磷化合物工厂的空气中都有可能被五氧化二磷污染。

五氧化二磷常以蒸汽或气溶胶状态存在于大气中。当测定污染源时, 常用玻璃筛板吸收管采样^{[2][3][4]}, 对大气环境样品常用滤膜材料采样^{[1][4][5][6]}, 用钼兰比色法测五价磷常用的还原剂有抗坏血酸^[1], 氯化亚锡^{[2][3][7]}等。本方法使用过氯乙烯滤膜采集大气样品, 它的采样效率高。用 SnCl₂ 甘油溶液为还原剂, 它可长期使用。本文还研究了钼酸铵的用量、显色时的酸度等条件的影响。使本方法适用范围广, 不仅夏天可以正常发色, 而且冬天也可以正常测定, 方法具有线性范围宽(25μg~1μg/10ml), 精密度好(变异系数 2.7% 对 5μg/10ml 的样品), 正确度高等优点而优于类似方法。本文还提出了用 KI 的混合还原剂消除大量 AS 干扰的方法。

1 实验部份

1.1 仪器

- 1.1.1 粉尘采样器, 3~15 升/分, 附直径 40 毫米塑料夹
- 1.1.2 分光光度计 721 型分光光度计
- 1.1.3 具塞比色管 10 毫升

1.2 试剂

- 1.2.1 标准溶液, 精确称取干燥的磷酸二氢钾(110℃ 烘 2 小时)0.1916 克溶于水中, 移入 1000 毫升容量瓶, 加水至刻

度, 此溶液 1 毫升 = 100μg 五氧化二磷, 临用时, 用水稀成 1.00 毫升 ≈ 10 微克五氧化二磷的标准溶液。

1.2.2 含钼钼酸铵溶液: 称取 3.1g 钼酸铵于 40ml 水中, 溶解后倒入 1 + 1H₂SO₄52ml 中稀释至 100ml, 再以酚酞为指示剂, 以 NaOH 标准溶液对此溶液进行标定。要求溶液浓度在 9.20 ~ 9.40mol/L (1/2H₂SO₄) 浓度之间必要时以水或 1 + 1H₂SO₄调整之。

1.2.3 2.5% 氯化亚锡甘油溶液, 称取 2.5g 氯化亚锡溶于 100 毫升甘油中(可在水浴中办热促进溶解), 此溶于可长期使用。

1.2.4 3% 钼酸铵溶液: 称取 3g 钼酸铵溶于 100ml 水中。

1.2.5 混合还原剂: 5g 硫酸钠溶于 20ml 水中, 0.25g Na₂S₂O₃·5H₂O 溶于 20ml 水中, 0.3gKI 溶于 10ml 水中, 把三者混合均匀, 临用时现配。

1.2.6 C(1/2H₂SO₄) = 10.0mol/L 硫酸溶液。

1.3 采样

将过氯乙烯滤膜装于采样器上, 以 10 分的流量采样, 采样时间以现场浓度而定。环境大气一般采样 10~20 分钟。一般抽取 100 升空气以上。污染源(车间内)的采样可用多孔玻板吸收管装 5ml 水为吸收液, 以 0.5L/min 的速度抽气, 采集 20 分钟, 约 10 升空气样品。也可以用滤膜采样, 但抽气样仅需 10 升。

1.4 分析步骤

1.4.1 绘制标准曲线

在 25ml 比色管中, 分别加入 0, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2,