

气体扩张激光诱导荧光技术测量氢氧自由基

任信荣 Matthias Otting 邵可声 唐孝炎

(北京大学环境科学中心 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘要 氢氧自由基(OH)是对流层大气中最重要的氧化剂,对其浓度的测量具有重要意义。本文利用气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)建立了OH测定系统,并对可能存在的干扰进行了讨论。

关键词 氢氧自由基 激光诱导荧光 测量 大气化学

Measurement of Hydroxyl Radical Using Fluorescence Assay with Gas Expansion Technique

Ren Xinrong Matthias Otting Shao Kesheng Tang Xiaoyan

(Center of Environmental Sciences, The State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract Hydroxyl Radical (OH) is the most important oxidant in the troposphere. In this paper, an OH detection system was established based on the FAGE technique (Fluorescence Assay with Gas Expansion). A Calibration system was described, and the possible interferences were discussed.

Key words Hydroxyl radical Laser-induced fluorescence Measurement Atmospheric Chemistry

1 引言

利用激光诱导荧光技术(Laser-induced fluorescence, 简称LIF)对实际大气OH自由基浓度的测量已有一些研究^[1-3],在用常规LIF方法测量OH时,最主要的问题是O₃/H₂O激光致OH干扰^[4],这种干扰水平有时可以达到实际大气OH浓度的几倍甚至十几倍,因此其测量结果的准确性受到质疑。气体扩张激光诱导荧光技术(fluorescence Assay with Gas Expansion,简称FAGE)^[5]能够有效地减小这种干扰,本文利用这种技术建立了OH自由基测定系统,并根据目前最先进的OH动态标定技术,用低压汞灯产生185nm紫外光光解H₂O生成OH自由基的原理建立了OH标定系统,并讨论了体系可能存在的干扰因素。

2 气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)

常规的激光诱导荧光技术测量OH自由基是在大气压下,用一束调谐到特定波长的激光照射OH自由基使之发生共振跃迁,处于激发态的OH发生自发辐射而发出荧光。由于激光线宽很窄,因此可以把处于低电子态的特定振转能级的OH激发到高电子态上某一特定振转能级,使激发态OH自由基发射出具有特定波长范围的荧光,在保持实验条件不变的情况下,荧光强度正比于基态OH自由基的浓度,这便是LIF测定OH浓度理论依据^[6]。

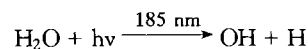
在较低气压下利用LIF技术测量OH自由基有不少优点,于是提出了“气体扩张荧光分析”(FAGE)的LIF方

法^[7]。OH样品以很高流速经过直径小于1mm的喷嘴(nozzle)被抽入有一定真空度的荧光检测池,荧光池的压力由连接真空泵的阀门调节,最低可达5hPa以下。气体样品因迅速扩张而降压,此时利用LIF技术测量OH自由基的浓度。FAGE方法测量OH的优点有^[8]:(1)低压下激发态OH的碰撞淬灭速率减小,增加了荧光量子产率,从而可以因OH浓度降低造成的荧光减弱;(2)低压使干扰物种(O₃和H₂O等)浓度降低,减小了激光致OH干扰;(3)低压使OH荧光衰减变慢,延长了激发态OH的寿命,有助于时间分辨技术有效分辨OH荧光信号,可以将荧光信号与激光散射信号有效地分开;(4)拉曼散射、瑞利散射和米散射随压力降低而减小,宽背景荧光干扰亦随压力降低而减小。

3 FAGE系统的建立和研究

3.1 标准OH发生源的建立

当含水气的空气通过光解石英管时,气态H₂O在低压汞灯的照射下,发生光解产生OH自由基



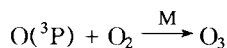
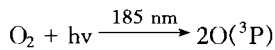
OH自由基的浓度由(1)式计算得到:

$$[\text{OH}] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot F_{185} \cdot \Phi_{\text{OH}} \cdot \Delta t \quad (1)$$

[H₂O]为气流中H₂O的浓度,σ_{H₂O}为H₂O在185nm波长处的吸收截面(=7.14×10⁻²⁰cm²),F₁₈₅为低压汞灯185nm的辐射通量,Φ_{OH}为OH的最子产率(=1),Δt为光解时间。

同时气流中的O₂也发生光解产生O₃:

* 国家自然科学基金资助项目, No.29577268



O_3 的浓度由(2)式计算得到:

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2} \cdot F_{185} \cdot \Phi_{\text{O}_3} \cdot \Delta t \quad (2)$$

$[\text{O}_2]$ 为气流中 O_2 的浓度, σ_{O_2} 为在 185nm 波长处的吸收截面 ($2.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$), Φ_{O_3} 为 O_3 的量子产率 ($= 2$), Δt 为光解时间。比较(1)和(2)式可得:

$$[\text{OH}] = [\text{O}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}} / (2[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}) \quad (3)$$

气流中 H_2O 的浓度由饱和水气及稀释比例得到, 用 O_3 仪测定 O_3 的浓度即可由(3)式计算得到 OH 的浓度。实验中通过改变 H_2O 的浓度来得到不同浓度的 OH 自由基气流, 具体装置如图 1 所示。

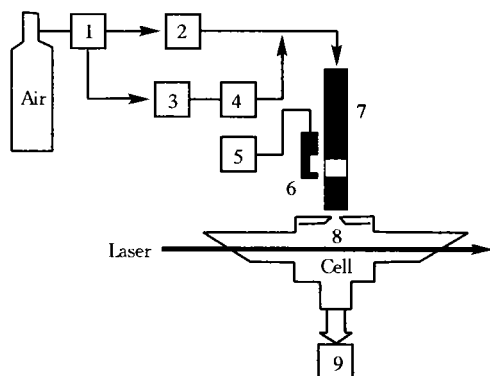


图 1 FAGE-OH 标定系统的气路装置

1. 净化管; 2, 3. 质量流量控制器; 4. 水蒸气发生器 5. 高压电源; 6. 低压汞灯; 7. 石英管; 8. 喷嘴; 9. 真空泵

3.2 OH 标定系统的建立

3.2.1 实验装置

本标定系统主要由气路系统和激光系统两部分组成(图 1 和 2)。合成空气由高纯氮(纯度 $\geq 99.999\%$)和高纯

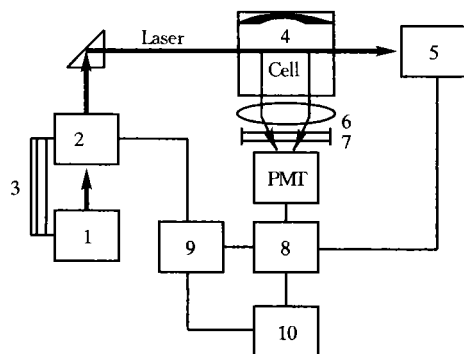


图 2 FAGE-OH 标定系统的光路和数据采集

1. 准分子激光器; 2. 染料激光器; 3. 三根光纤; 4. 球面反射镜; 5. 能量计; 6. 透镜; 7. 带通滤波器; 8. BOXCAR; 9. 延迟发生器; 10. 计算机

氧(纯度 $\geq 99.995\%$)按 4:1 的比例混合而成, 经干燥净化后一小部分气流通过水蒸气发生器产生饱和水气, 另一部

分气流作为稀释气, 最后总流 20.00 st. L/min 的气流通过内径为 18 mm 的石英管(室温下流速约为 140 cm/s), 石英管由铝箔包好中间暴露管长约 1.5 cm 接受低压汞灯的照射, 用以光解 H_2O 产生 OH 自由基, 石英管末端连接荧光测量池, 石英管和荧光池之间有一直径为 0.75 mm 小孔(聚四氟乙烯)位于石英管末端中心处作为喷嘴, 荧光池与真空泵相连接, 使荧光池保持 $8 \times 10^2 \text{ Pa}$ 的压力, 光解气流经小孔快速到达荧光池检测区, 激光从气流垂直方向激发 OH 自由基产生荧光, 在激光和气流的垂直方向用光电倍增管(PMT)测量荧光, PMT 前加一带通滤波器(中心波长 309 nm, 带宽 5 nm)。荧光信号用快速门积分平均器(BOX-CAR)进行处理, 在荧光池的激光出口处用能量计测量激光脉冲能量, 由 BOXCAR 处理作为归一化信号, 最后通过 GPIB 数据线将数据输入计算机。

激光系统由准分子(XeCl)激光器和染料激光器组成, 准分子激光器发出 308 nm 的激光来泵浦染料激光器, 染料激光器以香豆素(Coumarin 153)的甲醇溶液作为工作物质, 通过倍频后波长可精确调谐的范围为 261~300 nm, 我们选择 282 nm 左右的激光作为研究。实验中激光器、延迟发生器和 BOXCAR 的实时同步控制由计算机通过 GPIB 接口和数据线实施完成。

3.2.2 标定结果

在保持较高的 OH 浓度条件下, 通过扫描激光波长 281.85~282.15 nm 得到 OH 自由基的激发光谱(图 3)。从

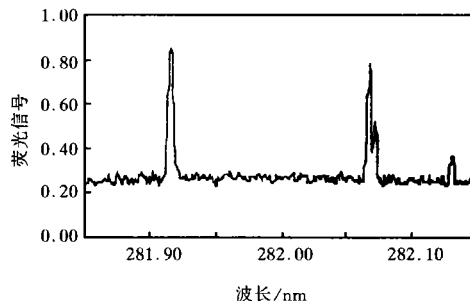


图 3 OH 自由基的 FAGE 激发光谱

图中可以明显看到位于 281.915 nm 和 282.067nm 处的两个荧光峰, 这与文献^[8]的结果相同。由于 282.915 nm 的荧光峰有较大的信号值, 我们选此波长作为激发线(on-line), 同时选 281.95 nm 作为背景线(off-line), 双波长(on-line 和 off-line)激发的结果如图 4 所示。

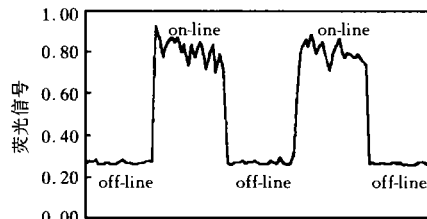


图 4 FAGE-OH 双波长激发实验结果

在保持其它实验条件不变的情况下, 通过改变 H_2O 的浓度来改变 OH 的浓度, 测定相的归一化荧光信号(S)。实验中共得到 30 个标定数据, 用荧光信号 S 对 OH 浓度作图

并拟合合成直线(图 5), 得到线性回归方程为 $S = 6.04 \times 10^{-9}$

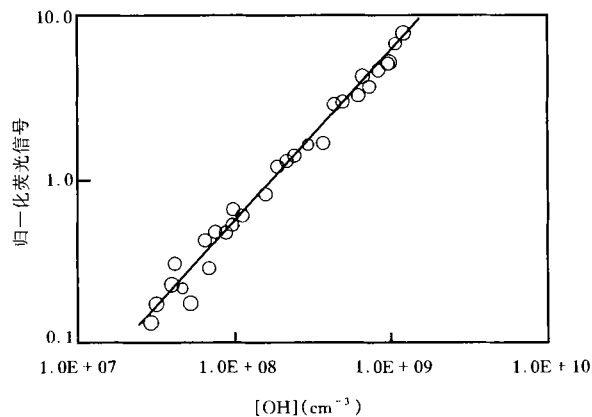


图 5 OH 自由基的标定结果

$\times [\text{OH}] - 0.0407 (R^2 = 0.987)$, 由相关系数可以看出, 荧光信号 S 和 OH 的浓度有较好的相关性, 这从一个侧面说明实验结果较为可靠。同时根据实验中信噪比, 我们估计该标定系统的测量检测限约为 $4.7 \times 10^7 \text{OH} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3.3 OH 测定中干扰因素的研究

利用 LIF 技术测定 OH 自由基的干扰因素主要有 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 激光致 OH 干扰以及散射光和背景荧光的干扰两种。前者主要是 O_3 在波长小于 315 nm 的紫外激光照射下分解产生 $\text{O}(^1\text{D})$, 部分 $\text{O}(^1\text{D})$ 与 H_2O 反应产生 OH, 生成的 OH 可以继续吸收一个光子而激发发射荧光, 从而产生干扰; 而后者则主要包括拉曼散射、瑞利散射和米散射以及激光激发其他痕量组分而产生宽带荧光。由于实验中所用均为高纯气体且经过净化处理, 所以合成空气中的杂质浓度极低, 而且荧光池的设计考虑了屏蔽问题(在激光到达检测区前加了挡光环以减小散射光), 激光脉冲的能量较低(约 $20 \mu\text{J}$ /脉冲), 采用 FAGE 技术则能很好地实现荧光与散射光的分离, 第二种干扰已被降低到较低的水平可以忽略, 因此可以认为实验中主要为 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 激光致 OH 干扰(标定气流中有 H_2O 且有约 10 ppb 的 O_3 生成)。

我们尝试了对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 激光致 OH 干扰的实验研究: 将合成空气改为高纯氮, 这样标定气流中基本上不含 O_3 , 保持其他条件不变的情况下测定荧光信号, 与相同条件下的合

成空气作比较, 结果表明两者的差别不大 ($< 10\%$); 同时将含有较高浓度 O_3 和 H_2O 的空气引入荧光池进行波长扫描, 在 282.915 nm 和 282.067 nm 处未发现有荧光峰, 因此可以认为该标定系统中 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 激光致 OH 干扰是很小的。

4 结论

利用气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)建立了 OH 自由基测定系统, 并用低压汞灯的 185 nm 紫外光光解 H_2O 产生定量的 OH, 建立了 OH 自由基绝对标定系统。在实验条件下, 得到了 OH 自由基的激发光谱, 确定了激发波长和背景波长, 并得到归一化荧光信号(S)与 OH 浓度的定量关系。对可能存在的 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 激光致 OH 干扰的讨论和研究表明, 用 FAGE 技术测量 OH 过程中产生的干扰比用常规 LIF 方法要小得多, 这主要是由 FAGE 的优点所决定的。该系统将用于大气化学模拟反应体系中 OH 自由基浓度的测定。

5 参考文献

- 1 Hard T. M., et al., Diurnal cycle of tropospheric OH, Nature, 1986, 322:617~620
- 2 Hofzumahaus A., et al., The measurement of tropospheric OH radicals by laser-induced fluorescence spectroscopy during the POPCORN field campaign, Geophys. Res. Lett., 1996, 23(18):2541~2544
- 3 Mather J. H., et al., OH and HO_2 measurements using laser-induced fluorescence, J. Geophys. Res., 1997, 102(D5):6427~6436
- 4 Smith G. P. and D. R. Crosley, A photochemical model of ozone interference effects in laser detection of tropospheric OH, J. Geophys. Res., 1990, 95(D10):16427~16442
- 5 Crosley D. R., The measurement of OH and HO_2 in the atmosphere, J. Atmos. Sci., 1995, 52(19):3299~3314
- 6 Hard T. M., et al., Tropospheric free radical determination by FAGE, Environ. Sci. Technol., 1984, 18:68~777
- 7 Heal M. R., et al., On the development and validation of FAGE or local measurement of tropospheric OH and HO_2 , J. Atmos. Sci., 1995, 52(19):3428~3441
- 8 Chan C. Y., et al., Third-generation FAGE instrument for tropospheric hydroxyl radical measurement, J. Geophys. Res., 1990, 95(D11):18569~18576

(上接第 16 页)化器用于 ICP-AES 的样品溶液气溶胶发生器的原理结构性能及应用。

- 2 A. Gustavsson. Characterization of a membrane interfaces for sample introduction into atom reservoirs for analytical atomic spectrometry. Spectrochim ACTA 43B, 1988;917
- 3 A. Gustavsson, and Nygre. Characterization of a nebulizer interface for flame atomic absorption spectroscopy. Spectrochim ACTA 42B, 1987; 883
- 4 A. Gustavsson. A membrane interface for aqueous sample introduction into inductively coupled plasmas. Spectrochim ACTA 45B No. 10, 1990; 1103
- 5 Renneth Backstrom, A. Gustavsson, Penttithietala. A membrane inter-

face or organicsolvent sample introduction into inductively coupled plasmas. Spectrochim ACTA 45B No. 10, 1990;1103

- 6 J. W. McLaren, and J. W. Lam, A. Gustavsson. Evaluation of A Membrane interface sample Introduction system for inductively coupled plasmas mass spectrometry. Spectrochim ACTA 45B No. 10, 1990;1091
- 7 W. W. Vanberkel, J. Balke, and F. J. M. J. Maessen. Introduction of analyte-loadedpdy(dithiocarbamata)into inductively coupled argon plasmas by electrothermalvaporization spatialemission characteristics of thresulting dry plasmas. Spectrochim ACTA 45B No. 11, 1990;1265
- 8 Antoniol Canalsand Vicente Hernaniois. Evolution of drop size distributions for pneumatically generated aerosols in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Spectrochim ACTA 45B, 1990;591