

激光光谱技术在环境监测中的应用专题系列(IV)

激光光谱学方法测量大气中 OH 自由基 *

聂劲松^{1,2} 张为俊¹ 杨勇¹ 秦敏¹

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

(2 中国人民解放军电子工程学院光电子教研室 合肥 230031)

摘要 OH 自由基是大气中起核心作用的一种微量成分,其定量测量一直是环境化学研究的一个难点.激光光谱学方法由于其诸多优点而在这一领域有着较为成功的应用.文章综述了其中最重要的三种:激光诱导荧光法、长程光吸收法和衰荡光谱法.

关键词 OH 自由基,激光诱导荧光,长程光吸收,衰荡光谱

THE MEASUREMENT OF HYDROXYL RADICALS BY LASER SPECTROSCOPY

NIE Jin-Song^{1,2} ZHANG Wei-Jun¹ YANG Yong¹ QIN Min¹

(1 *Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031 China*)

(2 *Physics Department, Institute of Electron Engineering, PLA, Hefei, 230031 China*)

Abstract Hydroxyl radicals play a key function in the atmosphere. The measurement of OH radicals is very important in the study of atmosphere chemicals, and laser spectroscopy has been successfully applied to this field. Three important methods of laser spectroscopy, laser induced fluorescence, long-path absorption and ring-down spectroscopy are reviewed.

Key words hydroxyl radical, laser induced fluorescence, long-path absorption, ring-down spectroscopy

1 OH 自由基在大气中的作用

地球大气成分从其寿命来看可分为以下几类:第一类为长寿命物质,如氮气、氧气、惰性气体、二氧化碳、甲烷等,他们的寿命一般大于一年,不同地区之间的差别较小,是大气中的常态物质.第二类物质为短寿命物质,如绝大多数非甲烷有机物,各种含氮含硫化合物,他们的寿命一般为小时和天量级,不是大气中的常态物质,浓度随时间地点不同差异较大.这一类物质本身或其演化产物一般对人类和植物有害,是我们所称的污染物.第三类为自由基,如 OH 自由基、RO₂ 自由基、臭氧、NO₃、原子氧等,它们的寿命从几秒钟到几年不等,在大气中的浓度远小于第一类,一般也小于第二类,其特点为原子核外存在不成对电子,是极强的氧化剂.他们在大气中由光化学反应产生,作用为氧化自然和人类产生的各类有机物和还原含氮含硫化合物,并最终通过沉降将它们清除出大气,因此称它们为大气中的清道夫丝毫不

过分.在大气中存在的自由基中,OH 自由基的地位最为重要,其重要性表现在两个方面;一方面是其氧化性最强,如在对流层大气中,臭氧的浓度一般要比 OH 自由基浓度大 5 个数量级,但 OH 自由基的氧化性要比臭氧大 6 个数量级,因此就氧化性而言,在对流层大气中 OH 自由基的重要性比臭氧要大.由于大气中的很多成分,如 CO, CH₄, C₂H₆, H₂, CH₃Cl, CH₃Cl₃, CH₃SCH₃, 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 自由基浓度决定了它们在大气中的寿命,由此又决定了这些物质的大气浓度.另一方面是 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.由于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,所以精确地测量 OH 自由基浓度对理解对流层

* 2001-02-05 收到,2001-02-20 修回

光化学过程是至关重要的。图 1 简略地描述了 OH 自由基与大气中其他微量气体的关系。

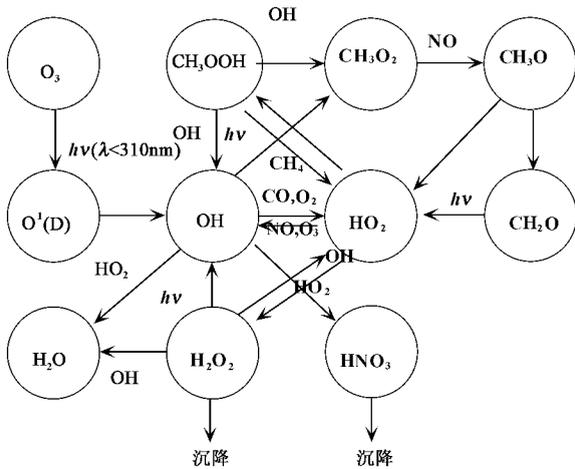


图 1 OH 自由基与大气中其他微量气体的关系

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^[1-6]。为了测量 OH 自由基浓度，以验证理论体系的完备性，近 20 年来众多的科学家做了大量的工作，但由于 OH 自由基化学活性高，寿命只有几秒，同时它的浓度又非常低，小于万亿分之一，OH 自由基的定量测量一直是地球物理学的一个难题。

测量 OH 自由基的实验方法主要有：长程光吸收法^[7-10]、激光诱导荧光法^[11-16]、衰荡光谱法、选择性离子化学同位素质谱法^[17]和放射性 CO 方法^[18]。其中激光诱导荧光法、长程光吸收法和衰荡光谱法属于光谱学方法，其优点是快速、动态，但背景干扰限制了仪器的整体灵敏度。选择性离子化学同位素质谱法和放射性 CO 方法是化学方法，即用化学方法把 OH 自由基转换为其他易测物质，因而具有较高的灵敏度，但实时动态性差，在滴定过程中有可能产生虚假的 OH 自由基。这些方法中除长程光吸收法和衰荡光谱法外，其他方法都须仔细定标。下面将分别介绍三种光谱学方法。

2 激光诱导荧光法探测 OH 自由基

2.1 激光诱导荧光法的原理及技术难点

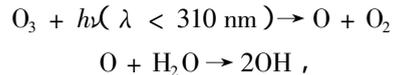
在探测微量成分的实验技术中，激光诱导荧光一直是一个很可靠的技术，既有高的灵敏度，又有好的选择性。其原理为用一束调谐到被测物质吸收峰上的激光将被测物质从基态激发到某一激发态，再观察被测物质从激发态向基态跃迁发出的荧光，同

时通过在相同条件下测量一已知浓度的被测物质的荧光来获得荧光强度与物质浓度之间的比例关系，即定标。根据荧光强度和定标结果可知被测物质的浓度。

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^[19-21]（250—600 哩）。其原理为：用 282 nm 激光通过从基态到第一激发态的第二振动带的电子跃迁使 OH 自由基处于激发态，然后观察红移的荧光，这一跃迁辐射波长在 308 nm 附近，这样选择的好处是能很容易地把荧光与散射激光谱分开。当把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：

(1) 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，叠加在一起形成背景，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。

(2) 对流层大气中 H₂O 和 O₃ 的含量较大，用 282 nm 激光激发 OH 自由基会发生下列反应：



以上反应会产生大量的 OH 自由基，使测量结果失去意义。为此人们改用 308 nm 激光作激发源，同时在 308 nm 处观察荧光。将激光波长从 282 nm 改变到 308 nm，可使 OH 自由基的生成量减少 25 倍^[22]，但不利之处也是明显的，即要把 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。

(3) 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。

2.2 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。

(1) 气体膨胀的荧光测量 (fluorescent assay by gas expansion, FAGE) 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 等在 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 的反应速率，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, 从而使用电子门把荧光信号与激光散射、反射信号以及 SO_2 、 CH_2O 等短寿命荧光信号分开成为可能。

(2) 高频低脉冲技术

使用一台高重复频率但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) 确定背景信号技术^[23]

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 自由基而把可能产生背景的其他物质留下。我们可以用 CF_2CFCF_3 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^[24, 25]。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 0.1 cm^{-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。

3 长程光吸收法探测 OH 自由基^[26]

长程光吸收法的基本原理为在一段较长的距离上利用 OH 自由基对其近紫外特征谱线的吸收而得到其浓度。OH 自由基对位于其特征谱线的光吸收满足比尔定律,

$$I = I_0 e^{-n\sigma l}$$

其中 I_0 是波长位于 OH 自由基特征谱线的光的初始光强, I 为经过一段时间传输后的光强, n 为大气中 OH 自由基的数密度, σ 为 OH 自由基对位于其特征谱线的光的吸收截面, l 为吸收长度。

由于 OH 自由基的浓度只依赖于光谱仪参数、距离参数以及吸收截面等因素, 而这些参数都可以精确测定, 所以这是一种非常干净的测量 OH 自由基的方法, 其缺点是只能测量较长一段路径上的 OH 自由基平均浓度, 且测量对地点、天气要求较高。

长程光吸收法测量 OH 自由基原理如图 2 所示。图中的实验装置包括以下六部分:

(1) 激光系统: 一台 XeCl 准分子激光器, 工作在

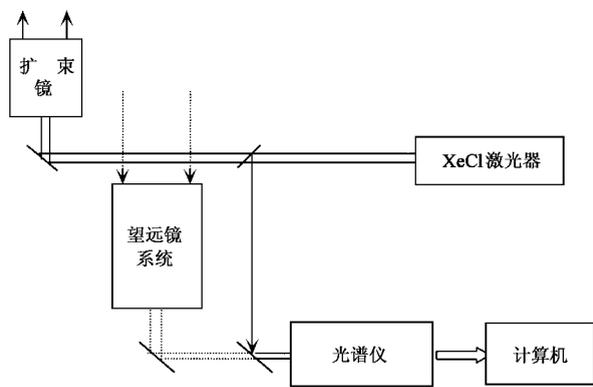


图 2 长程光吸收法测量 OH 自由基原理图

紫外波段, 输出波长为 308 nm , 单脉冲能量为几十毫焦, 脉宽为几十纳秒, 以及一套经扩束后把激光发射出去的光学系统。

(2) 反射系统: 一个口径大约 1 m^2 , 由数百块基本单元组成的反射镜把激光从远处 (1993 年实验距离为 10.3 km) 反射回发射点。

(3) 接收系统: 一个望远镜接收系统约能接收 10% 反射回来的激光。

(4) 光谱仪: 是一个高分辨率双通道光谱仪, 用以精确测量在 308 nm 附近, 经过 OH 自由基吸收后的激光光谱和未经 OH 自由基吸收的原始的激光光谱。

(5) 探测仪: 是一个高信噪比的双通道探测器, 它能同时探测参考光 (直接从激光器分束) 和被大气吸收过后的激光。

(6) 数据收集和分析系统: 由计算机控制整个采集和分析系统。

为了消除大气气溶胶散射、非 OH 自由基大气吸收以及衍射带来的能量损失对测量的影响, 计算机要对采集到的光谱进行处理, 由于 308 nm XeCl 激光的频谱很宽, OH 自由基只是吸收部分波长的激光, 在频谱上形成烧孔效应, 而大气非 OH 自由基吸收损耗对整个 308 nm XeCl 激光的频谱影响是均匀的。通过对未经大气传输的激光频谱与经过大气传输的激光频谱的比较, 可得到在整个路径上 OH 自由基对激光的吸收率, 再通过比尔定律可计算出路径上平均的 OH 自由基浓度。目前长程光吸收法用于对流层 OH 自由基测量的精度已达 $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 。

4 衰荡光谱法探测 OH 自由基

衰荡光谱法测量 OH 自由基原理见图 3。激光器

产生的调谐到 OH 自由基吸收峰上的激光脉冲进入由两片高反射率凹面镜组成的共焦腔. 激光脉冲在腔内来回反射, 由于反射镜的透过作用、腔内被测物质的吸收作用以及衍射等因素的影响, 腔内的激光强度不断减少, 激光强度的变化可由腔外的探测器接收. 探测器接收到的信号为一指数衰减信号, 衰减的快慢由上述因素决定. 在腔的非吸收损耗已知(的情况下, 可由信号衰减速率推出腔内 OH 自由基对激光的吸收系数, 由吸收系数可得到 OH 自由基浓度.

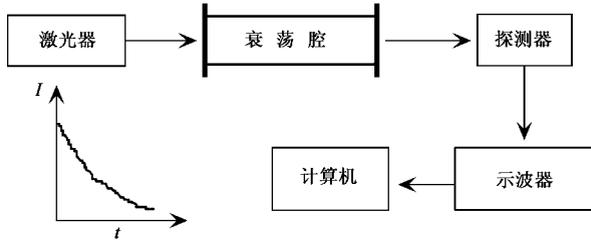


图3 衰荡光谱法测量 OH 自由基原理图

这种方法与长程光吸收法相比有如下优点: 首先, 激光在腔内的衰荡时间一般为微秒到几十微秒量级, 所以有效吸收路径长度约为 10 km, 与长程光吸收法相当, 但衰荡光谱法对场地、环境、天气无任何要求, 可以在任何时间、地点测量, 而长程光吸收法的测量严重受上述因素制约, 且只能测量 OH 自由基的平均浓度. 其次, 长程光吸收法测量的是 OH 自由基对激光脉冲的绝对吸收比, 由于激光器的能量波动(脉冲激光的能量波动一般为 10%), 使得测量较为困难. 而衰荡光谱法测量得到的是光强的相对衰减速率, 可不考虑探测激光的能量波动, 技术难度大大降低, 且精度较高.

通过简单的推导可得

$$N = \frac{1}{\sigma} \frac{\Delta\tau}{\tau} \frac{1-R}{L}$$

式中 σ 为 OH 自由基对激光的吸收截面, N 为 OH 自由基的浓度, $\Delta\tau/\tau$ 为时间测量的相对精度, R 为反射镜反射率, L 为衰荡腔长度. 从上式可以看出, 衰荡光谱法可测量的 OH 自由基最小浓度由反射镜的反射率、衰荡时间测量的相对精度(由示波器决定)及衰荡腔长度决定. 由于时间测量的相对精度 $\Delta\tau/\tau$ 一般只能达到 10^{-3} , 表 1 列出了对于不同的反射镜反射率及腔长衰荡光谱法测量 OH 自由基的测量精度量级. 其中 OH 自由基在 308 nm 附近对激光的吸收截面 σ 取 10^{-16} cm^2 [27].

大气中 OH 自由基的浓度一般为 10^6 cm^{-3} 量级, 由于目前工艺水平限制, 反射率还达不到 0.999(原

因为传统方法无法对这样高的反射率进行检测), 而衰荡腔长度毕竟有限, 从上表可以看出, 衰荡光谱法用于测量实际环境中的 OH 自由基尚有困难. 但随着新的检测方法的建立(用衰荡光谱法可精确测量高反镜的反射率 [28]), 以及时间测量精度的改善, 将灵敏度提高到 10^5 cm^{-3} 是有可能的.

表 1 衰荡光谱法测量 OH 自由基的灵敏度

$$(\Delta\tau/\tau \approx 10^{-3}, \sigma \approx 10^{-16} \text{ cm}^2)$$

探测灵敏度 N_{\min}/cm^{-3}		反射率(R)		
		0.99	0.999	0.9999
腔长(L)	0.1 m	10^{10}	10^9	10^8
	1 m	10^9	10^8	10^7
	10 m	10^8	10^7	10^6

5 结论

激光诱导荧光法, 长程光吸收法和衰荡光谱法这三种激光光谱学方法应用于环境测量的共同特点是实时、动态、选择性好、灵敏度高. 随着这几种方法在 OH 自由基的定量测量中的不断完善, 我们获得的有关 OH 自由基的信息将越来越可靠, 这将进一步加深我们对地球大气光化学过程的理解, 检验现有的理论体系的完备性, 帮助我们评价大气中各种污染物质的环境危害程度, 从而达到控制污染的目的.

参 考 文 献

- [1] Levy H II. Science, 1971, 173: 141
- [2] Levy H II. Space Sci., 1972, 20: 919
- [3] Crutzen P. Pure Appl. Geophys., 1973, 106: 1385
- [4] Logan J A, Prather M J, Wofsy S C *et al.* J. Geophys. Res., 1981, 86: 7210
- [5] Perner D *et al.* J. Atmos. Chem., 1987, 5: 185
- [6] Poppe D *et al.* J. Geophys. Res., 1994, 99: 16633
- [7] Dorn H P, Callies J, Platt U *et al.* Tellus, 1988, 40(B): 437
- [8] Armerding W, Herbert A, Spiekermann M *et al.* Fresenius J. Anal. Chem., 1991, 340: 654
- [9] Hofzumahaus A, Dorn H-P, Callies J *et al.* Atmos. Environ., 1991, 25A: 2017
- [10] Mount G H. J. Geophys. Res., 1992, 97: 2427
- [11] Bradshaw J D, Rogers M O, Davis D D. Appl. Opt., 1984, 23: 2134
- [12] Hard T M, O'Brien R J, Chan C Y *et al.* Environ. Sci. Technol., 1984, 18: 768
- [13] Hard T M, Chan C Y, Mehrabzadeh A A *et al.* Nature, 1986, 322: 617

- [14] Shirinzadeh B , Wang C C , Deng D Q . Geophys. Res. Lett. , 1987 ,14 :123
- [15] Hard T M , Chan C Y , Hard T M *et al.* J. Geophys. Res. ,1990 , 95 :18 569
- [16] Hofzumahaus A , Dorn H-P , Platt U . Tropospheric OH radical measurement techniques recent developments , in Physico-chemical behavior of atmospheric pollutants. Restelli G , Angeletti G. (eds) In : Kluwer , Academic , Morwell , Mass. 1990 ,103
- [17] Eisele F L , Tanner D J. J. Geophys. Res. ,1991 96 9295
- [18] Felton C C , Sheppard J C , Campbell M J. Environ. Sci. Technol. ,1990 24 :1841
- [19] Andreson J G. Geophys. Res. Lett. ,1976 3 :165
- [20] Stimpfle R M , Anderson J G. Geophys. Res. Lett. ,1988 ,15 :1503
- [21] Stimpfle R M , Lapson L B , Wennberg P O *et al.* Geophys. Res. Lett. ,1989 ,16 :1433
- [22] Demore W B , Sander S P , Golden D M *et al.* Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling , Jet Propul. Lab. ,Pasadena , Calif. , JPL Publ. 92 - 20 1992
- [23] James H M , Philip S S , William H B. J. Geophys. Res ,1997 , 102(D5) 9567
- [24] Mcilroy A , Tully F P. J. Phys. Chem. ,1993 97 610
- [25] Dubey M K , Hansico T F , Wennberg P O *et al.* Geophys. Res. Lett. ,1996 23 3215
- [26] George H Mount , James W Brault *et al.* J. Geophysic. Rev. , 1997 ,102(D5) 6393
- [27] Dorn H P , Neuroth R , Hofzumahaus A. J. Geophysic. Rev. , 1995 ,100(D4) 7397
- [28] 盛新志 孙福革 顾玉昆等. 量子电子学报 ,1999 ,16(1) :64 [Sheng X Z , Sun F G , Gu Y K *et al.* Chinese Journal of Quantum Electronics ,1999 ,16(1) 64(in Chinese)]

· 前沿和动态 ·

超精细相互作用与核固体物理研讨会简讯

“超精细相互作用与核固体物理”研讨会于2001年2月13日至15日在中国高等科学技术中心举行。研讨会由中国原子能科学研究院、南京大学、兰州大学联合举办，学术组织工作由中国原子能科学研究院朱升云研究员承担。中国原子能科学研究院、南京大学、兰州大学、中国科学院上海原子核研究所、中国科学院高能物理研究所、中国科学技术大学、中国科学院理论物理研究所、北京大学、北京师范大学、北京航空航天大学、内蒙古民族大学等单位近60人参加了研讨会。23人在研讨会上作了学术报告，其中青年科技工作者的报告占50%。研讨会还邀请了日本东邦大学理学学院 Masuo Takeda 教授参加，并介绍他们用¹⁵⁵Gd和¹⁶⁶Er穆斯堡尔谱学研究稀土化合物结构的最新实验结果。

核固体物理学是新兴的、核物理与固体物理交叉的学科。超精细相互作用是原子核核矩与核外电磁场的相互作用，它是核物理和固体物理之间的桥梁。

会上，南京大学介绍了我国核固体物理的发展和现状，以及他们在材料腐蚀和辐照效应、永磁材料及其磁性、新物理现象和材料表征新方法等研究中取得的最新的实验成果。中国科学院上海原子核研究所介绍了用同步辐射 EXAFS 和穆斯堡尔光谱研究镶嵌纳米颗粒早期晶化过程的工作，其研究结果为开发新的磁性材料、光学器件提供了重要依据。兰

州大学报告了稀土超磁致伸缩材料 Tb_{0.3}Dy_{0.7}(Fe_{1-x}Al_x)₉₅的性能研究，并通过 Al 对 Fe 的替代，开发出性能优异、极富前途的新型巨磁致伸缩功能材料。兰州大学还介绍了他们采用电化学沉积方法成功地制备了一维磁性 Fe_{1-x}Ni_x合金纳米线材料，并首次采用穆斯堡尔方法证明了磁各向异性，这在高密度磁性材料的开发和应用上有重要的意义。中国原子能科学研究院介绍了中子散射研究纳米陶瓷和纳米软磁材料的最新研究成果。在核固体物理研究方法方面，中国科学院高能物理所介绍了利用北京正负电子对撞机电子直线加速器建设北京慢正电子强束流系统的初步设计；中国原子能科学研究院介绍了他们刚建立的国际上第一台在线时间微分扰动角关联谱仪和第一个在线时间微分扰动角关联研究成果，为核固体物理研究提供了一种新方法，而且有很强的工业应用背景。

上述报告和其他一些报告使与会者对我国超精细相互作用与核固体物理研究的最新实验和成果有了较全面的了解。围绕这些报告，与会者深入讨论了我国超精细相互作用与核固体物理领域今后的发展和研究方向。

此次研讨会将进一步促进我国超精细相互作用与核固体物理领域的研究，增强各单位的相互了解和进一步的合作机会。

(中国原子能科学研究院 朱升云)