

基于差分光学吸收光谱方法的OH自由基定标系统研究

朱国梁 胡仁志 谢品华 陈浩 秦敏 方武 王丹 杏兴彪

Calibration system for OH radicals based on differential optical absorption spectroscopy

Zhu Guo-Liang Hu Ren-Zhi Xie Pin-Hua Chen Hao Qin Min Fang Wu Wang Dan Xing Xing-Biao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 080703 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.080703

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.080703>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二极管激光腔衰荡光谱测量大气NO₃自由基

Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₃ radical measurement

物理学报.2014, 63(11): 110707 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110707>

多轴差分吸收光谱技术的云和气溶胶类型鉴别方法研究

Research of classification of cloud and aerosol using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2014, 63(11): 110708 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110708>

基于光声光谱技术的NO,NO₂气体分析仪研究

Gas measurement system of NO and NO₂ based on photoacoustic spectroscopy

物理学报.2013, 62(20): 200704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.200704>

多轴差分吸收光谱技术测量NO₂对流层垂直分布及垂直柱浓度

Measuring tropospheric vertical distribution and vertical column density of NO₂ by multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(20): 200705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.200705>

多轴差分吸收光谱技术反演气溶胶消光系数垂直廓线

Retrieving vertical profile of aerosol extinction by multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(18): 180705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.180705>

基于差分光学吸收光谱方法的OH自由基定标系统研究*

朱国梁¹⁾ 胡仁志¹⁾ 谢品华^{1)2)†} 陈浩¹⁾ 秦敏¹⁾ 方武¹⁾
王丹¹⁾ 杏兴彪¹⁾

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境科学与技术重点实验室, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

(2014年10月13日收到; 2014年11月28日收到修改稿)

介绍了一种基于差分光学吸收光谱(DOAS)方法的OH自由基定标系统, 该系统可产生一定浓度的OH自由基并同时进行精确测量. 系统采用紫外灯185 nm光线分解水汽产生OH自由基, 利用500 W氙灯准直光作为光源; 使用基长1.25 m、反射次数60次、总光程75.0 m的多次反射池来增加OH自由基的吸收光程; 以超高分辨率中阶梯光栅光谱仪(最高分辨率3.3 pm)作为光谱采集系统对光谱信号进行采集, 采用DOAS测量方法获得OH自由基的浓度. 通过改变腔内水汽的浓度, 系统准确测量了 5×10^8 — 1.8×10^{10} molecules/cm³浓度范围的OH自由基. 分析了OH自由基测量过程中受到的吸收截面偏差、气压等因素影响, 得到系统总测量误差小于7.3%. 在实验的浓度范围内, 系统可用于大气OH自由基气体扩张激光诱导荧光测量技术的定标.

关键词: 差分光学吸收光谱, OH自由基, 定标, 超高分辨率光谱仪

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.64.080703

1 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, 也是大气中痕量气体自清洁能力的一个度量. 它能与绝大多数大气痕量气体组分发生化学反应, 影响着许多重要化合物在对流层中的寿命. OH自由基的反应过程能够影响区域和全球气候的变化、大气氧化水平和酸沉降等重大环境问题. 目前, 测量对流层OH自由基的常用方法有三种: 气体扩张激光诱导荧光(fluorescence assay by gas expansion, FAGE)技术^[1]、长程差分光学吸收光谱(long path-differential optical absorption spectroscopy, LP-DOAS)技术^[2]和化学电离质谱技术^[3]. 目前, FAGE技术凭借着探测限低、背景干扰小、可建立

移动操作装置等优点, 成为应用广泛的OH自由基外场测量技术^[4-7]. 三种方法中, 除DOAS方法(测量误差小于7%)^[8]外, 其他两种方法均需要定标, 定标系统的准确性直接影响到OH自由基测量系统的准确性.

目前FAGE技术的常用大气定标方法有以下两种: 1)水汽的同步光解法; 2)烯烃和臭氧反应法. 第一种方法采用185 nm的紫外线同步光解H₂O和O₂, 产生OH自由基和O₃. 将H₂O浓度值、O₃浓度值、O₂浓度值以及H₂O和O₂的吸收截面值代入公式, 计算OH自由基浓度. 系统所用的O₂的吸收截面值需通过实际测量确定, 值的大小与测量过程中光程长度和灯的特性有关, 所以O₂的吸收截面的不确定性比较大, 达到了10%^[9]; 再加上水汽的吸收截面测量的不确定性以及水汽和O₃浓度的测

* 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB05040200)、国家自然科学基金(批准号: 61108031, 41275038)和安徽省自然科学基金(批准号: 1308085QF124)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

量误差等因素, 整套定标方法的不确定性大约在 $\pm 25\%$ [10].

第二种方法 O_3 和烯烃反应产生 OH 自由基, 通过稳态模型计算 OH 自由基的浓度. OH 自由基的浓度不确定性由以下 4 个方面构成: O_3 与烯烃反应速率 ($\pm 35\%$), O_3 与烯烃反应生成 OH 自由基的产率 ($\pm 15\%$), OH 自由基与烯烃的反应常数 ($\pm 20\%$) 和 O_3 浓度测量的误差 (3%). 综合以上因素, 整套定标装置的不确定性大约在 $\pm 43\%$ [11].

以上两种方法都是通过计算得到 OH 自由基的浓度值, 浓度误差较大. 为了提高定标系统的准确性, 本文介绍了自主搭建的基于 DOAS 方法的 OH 自由基定标系统, 对系统产生的 OH 自由基浓度进行了测量, 并对 OH 自由基浓度的稳定性进行了研究. 在系统产生的 OH 自由基的浓度范围内, OH 自由基浓度具有良好的稳定性. 根据国际上 OH 自由基 FAGE 技术的定标浓度范围和要求, 本系统可用于 OH 自由基大气测量 FAGE 技术的定标.

2 实验原理

2.1 DOAS 原理

DOAS 方法 [12] 是利用空气中气体分子的窄带吸收特性来鉴别气体成分, 并根据窄带吸收的强度来反演出微量气体的浓度. 本文利用 OH 自由基对 308 nm 附近的紫外光强的“指纹吸收”反演 OH 自由基的浓度. 其最重要的优点是它的测量原理基于 Beer-Lambert 吸收定律, 从而避免复杂的定标程序. 具体表达式为

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda, L) \exp \left[\int_{l=0}^L - \left(\sum_j \sigma_j(\lambda, P, T) c_j(l) + \varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) \right) dl \right] + N(\lambda), \quad (1)$$

其中, $I_0(\lambda, L)$ 为原始的入射光强, $I(\lambda, L)$ 为沿光程在距离 l 处的光强; 对于每一种气体, $\sigma_j(\lambda, P, T)$ 是在波长为 λ , 压力为 P 和温度为 T 时的吸收截面; $c_j(l)$ 是沿光程在距离 l 处的浓度; ε_M 和 ε_R 分别为 Mie 散射、Rayleigh 散射的消光系数; $N(\lambda)$ 是光强 $I(\lambda, L)$ 上的光子噪声.

在拟合之前, 需要对测量光谱中气体分子的 Rayleigh, Raman 散射的影响以及光谱中的慢变化

进行去除. 得到仅表示气体分子吸收的差分光学密度 D' [13]:

$$D' = \ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = L \sum (\sigma_j(\lambda) c_j), \quad (2)$$

其中, $\sigma_j(\lambda)$ 为 j 气体的吸收截面, c_j 为 j 气体的浓度, L 代表气体的吸收光程. 最后将差分光学密度 D' 与气体分子参考吸收截面进行最小二乘法拟合, 得到各种气体的浓度.

2.2 OH 自由基产生

OH 自由基通过紫外灯 185 nm 线分解水汽产生. 实验过程中, 带有水汽的 N_2 进入腔体, 气态的 H_2O 被 185 nm 紫外光光解, 发生如下分解反应 [14]:



OH 自由基的浓度可以通过下式计算:

$$[OH] = [H_2O] \sigma_{H_2O, 185 \text{ nm}} \phi_{OH} F_{185 \text{ nm}} t, \quad (4)$$

其中, $[OH]$ 为 OH 自由基的浓度; $[H_2O]$ 为水汽浓度; $\sigma_{H_2O, 185 \text{ nm}}$ 为 H_2O 在 185 nm 线的吸收截面 ($7.14 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) [15]; ϕ_{OH} 为 OH 自由基的量子产率 (值为 1); $F_{185 \text{ nm}}$ 为紫外灯 185 nm 线的辐射通量, 在电压稳定的情况下, 同一支灯管的 $F_{185 \text{ nm}}$ 不变; t 为光解时间, 在气流量一定的情况下, t 也不变. 所以水汽浓度成为惟一影响 OH 自由基浓度的量. 实验中通过改变水汽浓度来得到不同浓度的 OH 自由基.

3 定标系统装置

实验系统主要包括水汽发生器、OH 自由基产生装置和 OH 自由基探测装置. 水汽发生器主要由 N_2 、质量流量计 (CS200, Sevenstar)、自制水箱构成; OH 自由基产生装置包括紫外灯、U 形钢管以及铝制腔体; OH 自由基探测装置包含氙灯光源、光谱仪、怀特结构多次反射池、计算机. 系统装置如图 1 所示.

实验中水汽发生器所用 N_2 来自南京特种气体有限公司, 纯度 $\geq 99.999\%$. 气体流速大小的控制和气流量稳定的维持由质量流量计完成. 采用德国 Muller 公司生产的 500 W 氙灯作为光源, 氙灯光线经过准直, 由转折光路进入铝制腔体, 在多次反射池之间来回反射 60 次. 多次反射池固定于腔体底

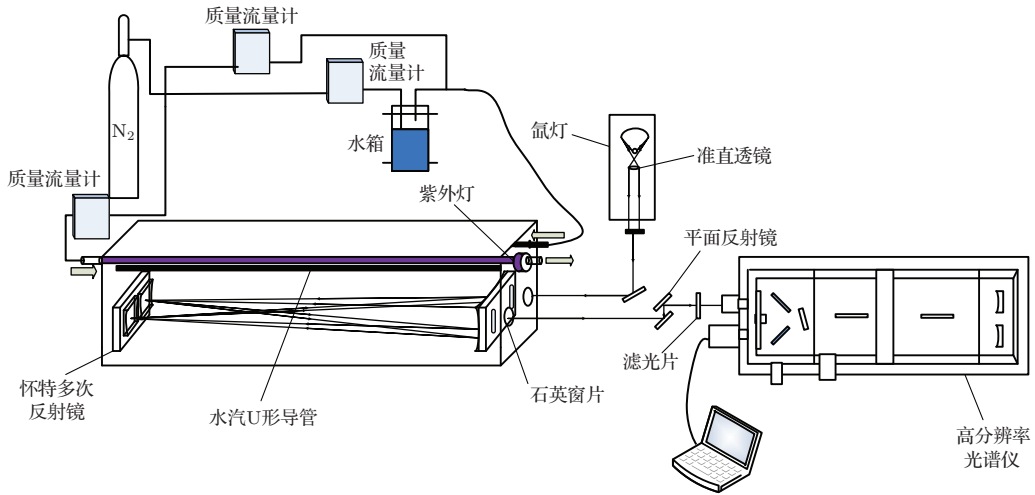


图1 基于DOAS方法的OH自由基定标系统示意图

Fig. 1. Schematic diagram for OH radicals calibration system based on DOAS method.

板上, 基长1.25 m, 反射镜对308 nm附近光强的反射率 $\geq 99.9\%$. 整个腔体仅底部留有一个出气口, 其他部位全部密封(端面两个通光孔用石英窗片密封), 并且内外两面全部做阳极化处理, 以消除腔体内的杂散光. 多次反射池的正上方固定着一根均匀扎有1 mm小孔的U形空心钢管, 钢管一端密封, 另一端伸到腔体外, 并用塑料管连接到水汽发生装置的出气口. 腔体顶部固定着150 W贺利氏(GHO64T5VH/4)紫外灯, 用于提供185 nm紫外线, 灯长1.5 m, 较长的灯管可以使OH自由基同步均匀地在腔内产生, 灯管本身产生的热量由一路N₂带走使灯管自身温度保持平衡, 保证紫外线光强和结构的稳定. 从腔体出来的氙灯光强经过308 nm带通滤光片(Semrock), 滤去其他干扰波长, 进入McPherson公司生产的2061DP型中阶梯光栅光谱仪. 为了得到最好的探测限, 光谱仪需要有相应的光谱分辨率的保证. 本文中使用的光谱仪最好分辨率能达到3.3 pm, 在结合前人的研究^[16]和权衡本实验的需求后, 光谱仪实际采用的分辨率为7.5 pm. 在此分辨率下, 可以清楚地观察到OH自由基的吸收结构. 计算机将光谱仪采集到的光谱存储下来, 用于OH自由基浓度的分析.

4 实验结果与讨论

4.1 OH自由基吸收截面的获得

由于OH自由基高活性、寿命短, 其吸收截面难以从传统的实验方法中获取^[17]. 实际的OH自

由基吸收截面既有多普勒展宽的作用, 也有压力展宽的影响. 因此, 本文的高分辨率吸收截面是将308 nm附近OH自由基吸收线进行Voigt线型展宽后而得到的. Voigt线型函数是由高斯线型函数和洛伦兹线型函数卷积构成.

$$V_v(v) = \left(1 - \frac{\Delta v_L}{\Delta v_V}\right) \exp\left[-2.772\left(\frac{v - v_0}{\Delta v_V}\right)^2\right] + \left(\frac{\Delta v_L}{\Delta v_V}\right) \frac{1}{1 + 4\left(1 - \frac{\Delta v_L}{\Delta v_V}\right)^2} + 0.016\left(1 - \frac{\Delta v_L}{\Delta v_V}\right) \left(\frac{\Delta v_c}{\Delta v_V}\right) \times \left\{ \exp\left[-0.4\left(\frac{v - v_0}{\Delta v_V}\right)^{2.25}\right] - \frac{10}{10 + [(v - v_0)/(\Delta v_V)]^{2.25}} \right\}, \quad (5)$$

其中, Δ_L 和 Δ_{v_V} 分别为洛伦兹线型、Voigt线型的半高全宽; v_0 为中心波长. OH自由基在某一频率上的吸收实际上是由许多单根吸收线叠加的结果, 因而总体的有效吸收截面为

$$\sigma_{\text{eff}}(v) = \sum_{\text{line}} \sigma_{\text{eff}}^{ij}(v), \quad (6)$$

式中, $\sigma_{\text{eff}}^{ij}(v)$ 为单根吸收线截面, v 对应不同的光谱频率. OH自由基在308 nm波段跃迁吸收 $A^2\Sigma^+$, $v' = 0 \leftarrow X^2\Pi$, $v'' = 0$ 的转动吸收线, 虽然有很多痕量气体在此波段都有吸收, 但是都没有任何转动精细结构, 所以不会干扰到OH自由基的测量.

参照Leonard的测量结果^[18], 在温度为300 K, 腔内总压为1013 hPa的条件下, OH自由

基高分辨率吸收截面模拟计算结果如图2所示。

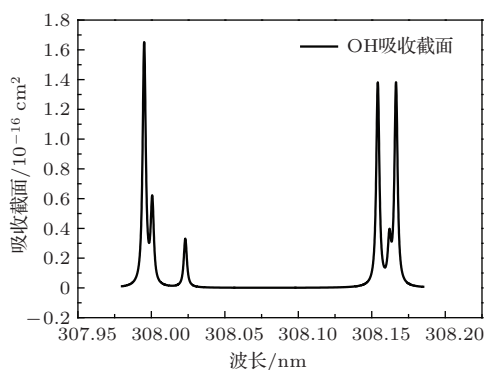


图2 OH自由基在308 nm附近的高分辨率吸收截面

Fig. 2. High resolution absorption cross section for OH radicals near 308 nm.

通过理论计算得到的高分辨率吸收截面并不能直接用于DOAS反演, 需要把高分辨吸收截面和光谱仪的仪器函数进行卷积. 在此之前需通过汞灯定标获得光谱仪仪器函数, 具体就是通过光谱仪测量汞灯313 nm附近的两条特征峰(313.1555和313.1844 nm)进行仪器函数分析, 进而得到光谱仪的仪器函数. 然后将计算获得的OH自由基高分辨率吸收截面与仪器函数进行卷积, 得到卷积后的吸收截面, 如图3所示。

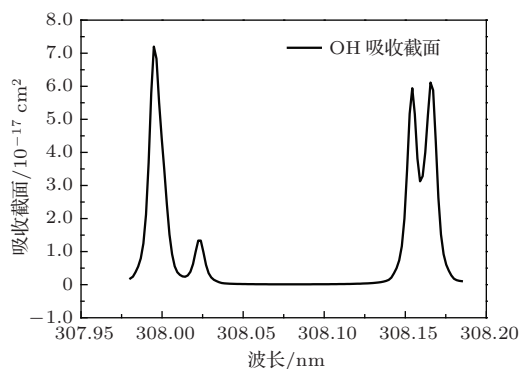


图3 OH自由基在308 nm附近卷积后的吸收截面

Fig. 3. Convolutional absorption cross section for OH radicals near 308 nm.

4.2 OH自由基测量

使用DOAS方法对OH自由基进行测量反演时, 需先清除多次反射池腔体内的其他气体, 准确获取氙灯光谱. 实验中使用25 L/min的N₂对腔体进行前期的“冲洗”, 在“冲洗”的同时连续采集氙灯光谱, 高分辨率光谱仪的积分时间设置为300 s. 将采集的灯谱进行处理, 直到两条连续采集的灯谱

之间完全相同并且没有其他的吸收结构, 将此时的光谱作为灯谱保存.

采集灯谱后, 通过质量流量计控制两路气体的流速比, 使总流速保持在25 L/min, 维持总流速与测灯谱时相同, 提高测量准确性. 一定浓度的水汽通过U形钢管进入腔体并迅速扩散, 受到紫外灯185 nm紫外线的激发, 产生的OH自由基对多次反射池间的氙灯光强进行“指纹吸收”, 经过OH自由基吸收的谱线透过石英窗片进入光谱仪, 光谱仪将采集到的光谱保存下来, 作为测量谱.

为了得到OH自由基的准确浓度, 测量谱需要进行前期处理(偏置和暗电流校正), 除以灯谱, 作高通滤波, 取对数以去除瑞利散射和米散射产生的宽带结构的影响, 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, 得到气体的差分光学密度 D' .

与此同时, 对卷积后的吸收截面进行处理, 经取指数, 作高通滤波, 取对数, 作低通滤波等步骤, 获得参考吸收截面. 将差分光学密度与参考吸收截面做非线性最小二乘法拟合, 得到OH自由基的浓度.

本次实验中装置选择的反演波段为307.9804—308.1849 nm. 当腔体内只存在N₂, H₂O, OH自由基以及H自由基的情况下, 仅对OH自由基一种气体进行反演.

图4(a)是灯谱和测量谱, 稀释N₂与通入水箱的N₂的气流量比值为24.7 L:0.3 L(混合气体温度为23.7 °C, 相对湿度为0.2%). 红色虚线代表测量谱, 黑色实线表示灯谱. 图4(b)为OH自由基浓度拟合图, 即OH自由基参考吸收截面和差分光学密度 D' 的最小二乘法拟合图. 图4(c)是剩余结构, 仅为0.008%. 本次实验的OH自由基的有效吸收光程为75.0 m, 测得该条件下OH自由基的浓度为 1.51×10^9 molecules/cm³.

在OH自由基定标系统中, 最重要的是能够产生浓度稳定的OH自由基. 本文对系统产生的OH自由基浓度的稳定性进行了研究. 表1列出了在水汽气流量为0.3 L/min, 稀释N₂气流量为24.7 L/min的情况下, 混合水汽(23.7 °C相对湿度0.2%)光解后产生的OH自由基的浓度.

在上述气体流速情况下, 对测量谱进行连续采集. 表1列出了40 min内OH自由基浓度的稳定情况. 单条谱采集的时间为300 s. 测量谱反演的OH

自由基的浓度均值为 1.45×10^9 molecules/cm³, 不确定度为 $\pm 4\%$ ($\pm 0.06 \times 10^9$ molecules/cm³). 从表 1 可以看出: 在水汽浓度不变的条件下, OH 自由基浓度具有很好的稳定性.

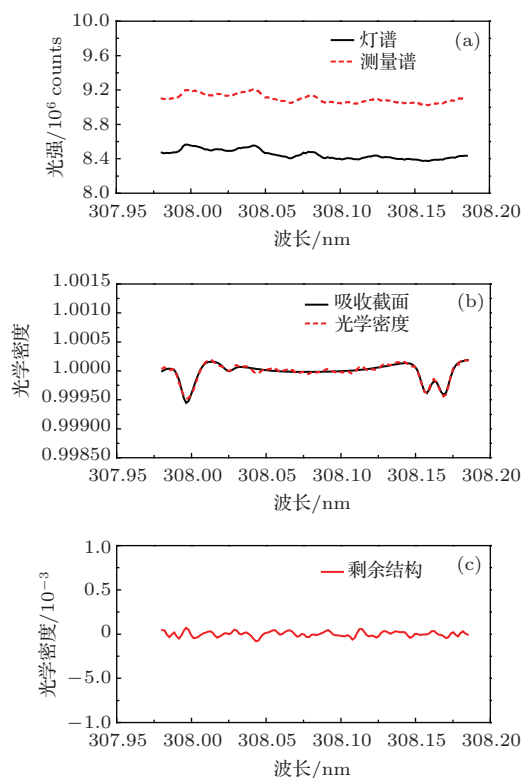


图 4 (网刊彩色) 水汽光解过程中的 OH 自由基浓度拟合过程 (a) 测量谱和灯谱; (b) OH 自由基参考吸收截面和差分光学密度的叠加, OH 自由基浓度为 1.51×10^9 molecules/cm³; (c) 剩余结构, 最大值为 0.008%

Fig. 4. (color online) Fitting process for OH radicals produced by water photolysis: (a) lamp spectrum and measurement spectrum; (b) superposition of OH radicals reference absorption spectrum and differential optical density, the concentration is 1.51×10^9 molecules/cm³; (c) fitting residual, the maximum is just 0.008%.

表 1 较低水汽浓度下 OH 自由基的浓度

Table 1. OH radicals concentration in low water vapor concentration.

条数	浓度/ 10^9 molecules·cm ⁻³	剩余结构/%
第 1 条	1.50	0.008
第 2 条	1.49	0.006
第 3 条	1.38	0.008
第 4 条	1.48	0.012
第 5 条	1.56	0.008
第 6 条	1.45	0.01
第 7 条	1.38	0.015
第 8 条	1.39	0.015
均值 (标准差)	1.45(0.06)	

对于较高水汽浓度下 OH 自由基浓度的稳定性同样取得了很好的效果. 在温度为 23.2 °C、相对湿度为 1.5% 条件下, 以 300 s 的时间分辨率连续采集了 6 条有吸收结构的氙灯谱, 反演的 OH 自由基平均浓度为 4.76×10^9 molecules/cm³, 测量不确定度仅为 $\pm 0.64\%$ ($\pm 0.03 \times 10^9$ molecules/cm³). 可以看出, 高浓度 OH 自由基的测量不确定度比低浓度 OH 自由基的测量不确定度要低很多. 这主要是因为高浓度时提高了控制水汽流量的一路 N₂ 流速 (流量计量程 5 L/min: 由 6% 提升到 14%), 气流的稳定性增强, 降低了气流抖动对 OH 自由基浓度的影响. 为了降低测量不确定性, 后期需要采用量程较小的质量流量计, 提高低浓度时水汽浓度的稳定性.

系统的探测限与 OH 自由基拟合的剩余结构有关. 在 DOAS 方法中, 常常利用 (7) 式确定系统的理论探测下限 [19]:

$$c_{\min} = \frac{2\tau_{\text{Res}}}{\delta(\sigma)L\sqrt{N}}, \quad (7)$$

其中, τ_{Res} 为剩余结构的标准偏差, $\delta(\sigma)$ 为 1 ppb 痕量气体的吸收截面值, L 为光程, N 为光谱拟合范围内的吸收峰个数. 取图 4(c) 中的拟合剩余结构, 对其求标准偏差: $\tau_{\text{Res}} = 2.9 \times 10^{-5}$, $\delta(\sigma) = 7.3 \times 10^{-17}$ cm²/molecule, $L = 7500$ cm, N 取吸收峰个数 4. 由 (7) 式计算可得

$$\begin{aligned} c_{\min} &= \frac{2 \times 2.9 \times 10^{-5}}{7.3 \times 10^{-17} \times 7500 \times 2} \\ &= 5.30 \times 10^7 \text{ molecules/cm}^3. \end{aligned}$$

实验过程中, 通过改变两路 N₂ 的流速比, 获取了不同浓度的水汽, 探测了浓度从 5×10^8 — 1.8×10^{10} molecules/cm³ 变化的 OH 自由基, 在此浓度范围内, OH 自由基的浓度均表现出了很好的稳定性. 目前国际上 FAGE 技术测量 OH 自由基通常采用的定标范围是 10^9 — 10^{10} molecules/cm³ [20], 因此本套系统可用于 FAGE 技术的定标. 此外, 本系统可在不改变现有结构的基础上, 通过将 N₂ 替换为合成空气, H₂O 光解产生 OH 自由基和 H 自由基, H 自由基与 O₂ 反应生成 HO₂ 自由基, 生成的 HO₂ 自由基的浓度与 OH 自由基的浓度相等 [21], 测量 OH 自由基也就相当于测量了 HO₂ 自由基, 所以亦可对 HO₂ 自由基进行定标.

4.3 系统误差分析

利用 DOAS 算法计算 OH 自由基浓度的准确度主要依赖所使用的 OH 自由基吸收截面. 由于 DOAS 是一个绝对的测量方法, 对于特定的仪器, 需要一个明确的吸收截面. 吸收截面的影响值是通过分析中心波长位于 307.9951 nm 的 OH 自由基最强的吸收线 (Q1(2)) 得到的^[16]. 通过计算吸收线强 Q1(2) 的误差, 可以分析出总的拟合误差. 即通过计算在 Q1(2) 线强通道内剩余结构的绝对面积与 Q1(2) 线强的绝对面积的比值, 得出与 Q1(2) 吸收线强相关的拟合误差仅仅占到 2%, 这里的误差是通过绝对误差数计算的, 而不是通过正负值的相加. 因此可以得出如下结论: 拟合的相对误差小于 2%; 除此之外, OH 自由基总体吸收截面值的变化大约为 3%^[22]; 实验中发现气压的变化会引起线宽微弱的改变, 从而导致小于 1% 的吸收深度的变化. 光谱仪内的多通道扫描缺陷易于产生很小的不确定性, 约产生了一个小于 0.3% 的误差^[23], 吸收光程的测量会带来小于 1% 的误差. 综合以上因素, 系统总误差小于 7.3%.

5 结 论

本文介绍了基于 DOAS 方法的 OH 自由基定标系统, 系统集 OH 自由基产生和测量于一体, 通过实验对系统用于 FAGE 技术定标的可行性进行了研究, 分析了系统的探测限 (5.30×10^7 molecules/cm³) 和系统误差 (小于 7.3%), 并对系统在 5×10^8 — 1.8×10^{10} molecules/cm³ 浓度范围内的稳定性进行了测量. 测量结果表明, 系统可以有效地控制 OH 自由基产生的浓度范围, 同时能够在此浓度下进行精确测量, 系统的不确定度相比于 FAGE 技术常用的水汽的同步光解法和 O₃ 与烯烃反应法, 有明显的降低. 产生的 OH 自由基浓度范围可以满足 FAGE 技术测量 OH 自由基的定标要求.

参考文献

[1] Bloss W J, Lee J D, Bloss C, Heard D E, Pilling M J, Wirtz K, Martin-Reviejo M, Siese M 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 571

[2] Dorn H P, Neuroth R, Brauers T, Brandenburger U, Ehhalt D H 1992 *Atmos. Chem.* **1715** 361

[3] Edwards G D, Cantrell C A, Stephens S, Hill B, Goyea O, Shetter R E, Leon Mauldin R, Kosciuch E, Tanner D J, Eisele F L 2003 *Anal. Chem.* **75** 5317

[4] Brune W H, Stevens P S, Mather J H 1995 *J. Atmos. Sci.* **52** 3328

[5] Chan C Y, Hard T M, Mehrabzadeh A A, George L A, O'Brien R J 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 18569

[6] Hard T M, O'Brien R J, Chan C Y, Mehrabzadeh A A 1984 *Environ. Sci. Technol.* **18** 768

[7] Hard T M, George L A, O'Brien R J 1995 *J. Atmos. Sci.* **52** 3354

[8] Heard D E, Pilling M J 2003 *Chem. Rev.* **103** 5163

[9] Creasey D J, Heard D E, Lee J D 2000 *Geophys. Res. Lett.* **27** 1651

[10] Siese M, Becher K H, Brockmann K J 2001 *Environ. Sci. Technol.* **35** 4660

[11] Hard T M, George L A, O'Brien R J 2002 *Environ. Sci. Technol.* **36** 1783

[12] Platt U, Stutz J 2008 *Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications* (Heidelberg: Springer-Verlag) pp138–141

[13] Li A 2008 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences) (in Chinese) [李昂 2008 博士学位论文 (合肥: 中国科学院安徽光学精密机械研究所)]

[14] Faloona I C, Tan D, Leshner R L, Hazen N L, Frame C L, Simpas J B, Harder H, Martinez M, Carlo P D, Ren X, Brune W H 2004 *J. Atmos. Chem.* **47** 139

[15] Cantrell C A, Zimmer A, Tyndall G S 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 2195

[16] Hausmann M, Brandenburger U, Brauers T, Dorn H P 1997 *J. Geophys. Res.* **102** 16011

[17] Whiting E E 1968 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** 1379

[18] Leonard C 1990 *Ph. D. Dissertation* (Hannover: Hannover University)

[19] Qin M, Xie P H, Liu J G, Liu W Q, Fang W, Lu F, Li A, Lu Y H, Wei Q N, Dou K, Zhang W J 2005 *Spectrosc. Spect. Anal.* **25** 1463 (in Chinese) [秦敏, 谢品华, 刘建国, 刘文清, 方武, 陆钊, 李昂, 陆亦怀, 魏庆农, 窦科, 张为俊 2005 光谱学与光谱分析 **25** 1463]

[20] Dusanter S, Vimal D, Stevens P S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 321

[21] Kanaya Y, Sadanaga Y, Hirokawa J, Kajii Y, Akinoto H 2001 *J. Geophys. Res.* **38** 73

[22] Dorn H P, Neuroth R, Hofzumahaus A 1995 *J. Geophys. Res.* **100** 7397

[23] Hofzumahaus A, Dorn H P, Callies J, Platt U, Ehhalt D H 1991 *Atmos. Environ. A* **25** 2017

Calibration system for OH radicals based on differential optical absorption spectroscopy*

Zhu Guo-Liang¹⁾ Hu Ren-Zhi¹⁾ Xie Pin-Hua^{1)2)†} Chen Hao¹⁾ Qin Min¹⁾ Fang Wu¹⁾
Wang Dan¹⁾ Xing Xing-Biao¹⁾

1) (Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 13 October 2014; revised manuscript received 28 November 2014)

Abstract

In the present paper, we describe a calibration system for OH radicals based on differential optical absorption spectroscopy (DOAS). In the system OH radicals can be produced by photolysis of H₂O which is irradiated by the 185 nm light in a cavity. The produced OH radicals with a certain concentration can be detected exactly. The system consists of a xenon lamp as light source in which the light has been collimated, a 1.25 m multiple-reflection cell in which the light can reflect 60 times to achieve 75.0 m whole path-length, and a double pass high resolution echelle spectrometer that is suitable for the measurement of OH radicals (best resolution: 3.3 pm). Utilizing the system the measurement spectra and lamp spectra can be obtained for OH concentration retrieval. OH concentration can be calculated by DOAS retrieval and during the DOAS retrieval the reference absorption cross section is obtained by applying the Voigt broadening method to the absorption lines. By changing water vapor concentration, the system accurately detects OH concentration ranging from 5×10^8 molecules/cm³ to 1.8×10^{10} molecules/cm³. In the concentration range, OH concentration fluctuation is very small. For example, when the volume ratio between water vapor and pure N₂ reaches 0.3 L : 24.7 L, the fluctuation is just $\pm 4\%$. Taking into account the effects of absorption cross section, gas pressure in the cavity and other factors, the total systematic error of the instrument is less than 7.3%. According to the results in the paper, the system can be used for the fluorescence assay by gas expansion technology calibration in field experiments.

Keywords: differential optical absorption spectroscopy, OH radicals, calibration, high resolution spectrometer

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.64.080703

* Project supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB05040200), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61108031, 41275038), and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1308085QF124).

† Corresponding author. E-mail: phxie@aiofm.ac.cn