

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0245-03

Raman 散射测定低压气流组分的绝对浓度*

赵伟力^{1,2} 桑凤亭¹ 多丽萍¹

(¹ 中科院大连化学物理研究所, 大连 116023)
(² 海军大连舰艇学院, 大连 116018)

提要 介绍了利用自发 Raman 散射光谱测量低压气流组分绝对浓度的方法。对大气和流动状态下的低压气流进行了绝对浓度的测试, 测量误差小于 8%。此技术有望用于精确在线测量 $O_2(a^1\Delta)$ 发生器气流中 $O_2(a^1\Delta)$ 的绝对浓度。

关键词 Raman 散射, 绝对浓度, 单重态氧发生器

中图分类号 TN247 **文献标识码** A

Measurements of Absolute Species Concentration in the Low Pressure Gas by the Raman Scattering Method

ZHAO Wei-li^{1,2} SANG Feng-ting¹ DUO Li-ping¹

(¹ Dalian Institute of Chemical and Physics, Dalian 116023)
(² Dalian Navy Academy, Dalian 116018)

Abstract A spontaneous Raman imaging system has been described that can monitor the absolute concentrations of major species in low pressure flow. The concentrations of the species in the air and mixed gas were measured. The error is less than 8%. The measurement precision of $O_2(a^1\Delta)$ concentration will be improved largely when this technique is applied to monitor the singlet oxygen generator performance of chemical oxygen-iodine laser.

Key words spontaneous Raman scattering, absolute concentration, COIL

1 引言

随着氧碘化学激光器的发展,其核心部件单重态氧发生器的研究受到了前所未有的重视。由于 $O_2(a^1\Delta)$ 发生器的性能将直接影响到激光器的输出功率,所以准确检测单重态氧发生器气流当中 $O_2(a^1\Delta)$ 的绝对浓度就变得尤为重要。但是目前常用测定 $O_2(a^1\Delta)$ 绝对浓度的方法十分繁琐,需要另外进行标定实验,同时误差也较大^[1-3]。同上述方法相比,拉曼光谱在 $O_2(a^1\Delta)$ 的绝对浓度测定中有着极大的潜在应用价值^[4]。

拉曼谱线的强度主要决定于散射分子的结构,激发条件对谱线的影响较小,另外,当分子之间不存在显著的分子相互作用时,拉曼谱线强度与单位体积中所含散射物质分子数成正比,因此可以利用它

来检测多种成分和浓度。其灵敏度高,可以实时检测,当在测试点处加入某种已知绝对浓度物质时,根据散射强度比较就可确定各物种的绝对浓度^[5]。

由于氧碘化学激光器单重态氧发生器中 $O_2(a^1\Delta)$ 和 $O_2(X^3\Sigma)$ 的分压及运行时间等均可与本文的实验条件相匹配,故该方法有望用于精确测量 $O_2(a^1\Delta)$ 的绝对浓度。

2 实验

利用拉曼散射谱测量流场组分浓度的实验原理见文献[5]。实验装置如图 1 所示。光源采用倍频(532 nm)的 Nd:YAG 激光器,频率为 10 Hz,脉宽为 8 ns,每个脉冲的激光能量约为 400 mJ。用 $f/6.7$ 透镜将激光光束聚焦于样品池中,用 $f/1.6$ 的透镜收集拉曼信号并成像于光谱仪狭缝上,用压力表和流量计监测控制样品浓度。微通道增强器的

* 国家 863 激光技术领域(863-410-4)资助课题。

探头门宽为 25 ns。

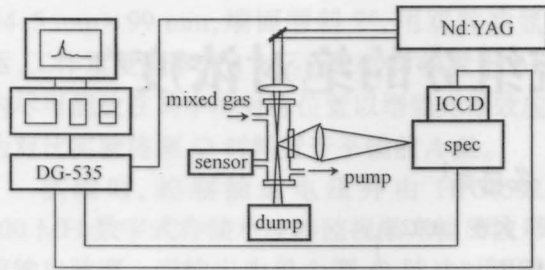


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of experimental setup

3 结果与讨论

3.1 大气组分浓度的测量

图2为利用150线/mm光栅探测到的大气自发拉曼散射谱。激光能量为400 mJ/pulse,曝光时间4秒钟。由谱线强度以及相应的拉曼散射截面^[6]和系统的总压力得到各主要成分的浓度,表1为测得的主要组分的浓度,该测试结果与大气实际组成基本吻合。

表1 大气各主要组分的绝对浓度及体积比

Table 1 The concentration and proportion in the air

	Concentration / $\times 133$ Pa	Proportion
N ₂	583.7	76.8
O ₂	165.7	21.8
H ₂ O	4.6	0.6
CO ₂	5.3	0.7

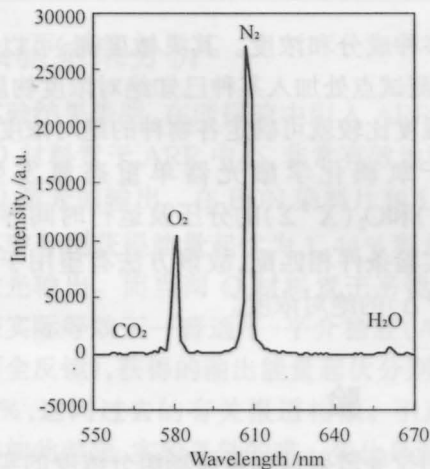


图2 大气流场的拉曼散射谱

Fig. 2 The Raman spectra of the air

CO₂和H₂O分子的分压都仅为 5×133 Pa左右,与氧碘化学激光器单重态氧发生器中O₂($a^1\Delta$)和O₂($X^3\Sigma$)的分压很相近,曝光时间也可满足单重态氧发生器的实验要求,因此该方法应可用于单重态氧

发生器O₂($a^1\Delta$)和O₂($X^3\Sigma$)绝对浓度的测定。

3.2 由已知浓度气体实时标定检测O₂的绝对浓度

我们利用已知浓度的N₂实时标定检测了O₂绝对浓度,图3是用1200线/mm光栅探测到的混合气流的自发拉曼散射谱。其中N₂的分压为 44.0×133 Pa,由谱线下面积除以各自的散射截面^[7]可得N₂,O₂散射强度比为0.61,由此得到O₂的分压为 27.0×133 Pa,而压力表的检测结果为 26.0×133 Pa。显然,由于两者的散射谱线是在同一实验环境下同时测得的,所以不受激光能量波动、浮尘散射以及窗口污染等环境的相对影响,测试精度较高。

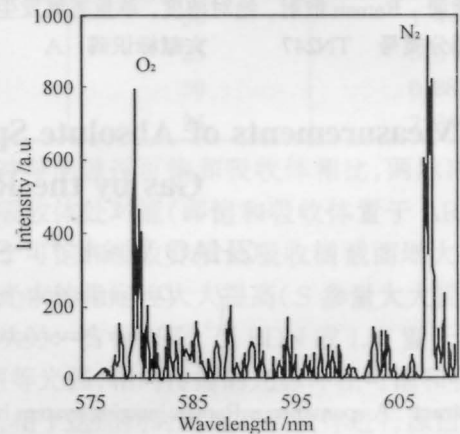


图3 混合气体的拉曼散射谱($P_{N_2} = 44.0 \times 133$ Pa)

Fig. 3 The Raman spectra of the mixed gas

随着系统压力的降低,谱线的信噪比有所减小。图4为N₂的浓度减小到 19.0×133 Pa测得的谱

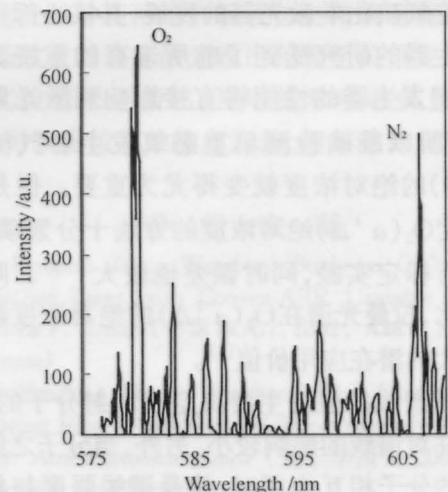


图4 混合气体的拉曼谱($P_{N_2} = 19.0 \times 133$ Pa)

Fig. 4 The Raman spectra of the mixed gas

线,同样的办法得到 O_2 的绝对浓度为 $27.8 \times 133 \text{ Pa}$,与压力表检测结果之间误差仍然不超过 8%。这说明利用拉曼散射检测物种绝对浓度的方法准确度较高。通过增大激光器的脉冲频率等技术,可提高信噪比。

4 结 论

拉曼散射方法可以用于快速测定几千甚至几百帕低压气流组分的绝对浓度;可以通过在测试点处加入某种已知绝对浓度的气体而实时标定;由于不受激光能量波动、浮尘散射以及窗口污染等环境的相对影响,测试精度较高;本实验环境与氧碘化学激光器的单重态氧发生器类似,而在可见波段 $O_2(a^1\Delta)$ 和 $O_2(X^3\Sigma)$ 的 Q 支斯托克斯频移为 3 nm,可以用我们采用的光谱仪直接分辨其谱线,因此有望将该方法应用于精确测量 $O_2(a^1\Delta)$ 发生器气流中 $O_2(a^1\Delta)$ 和 $O_2(X^3\Sigma)$ 的绝对浓度。

参 考 文 献

- 1 D. Furman, B. D. Barmashenko *et al.*. Diode-Laser-Based Absorption Spectroscopy Diagnostics of a Jet-Type $O_2(a^1\Delta)$ Generator for Chemical Oxygen-Iodine Lasers. *IEEE*, 1999, **35**(4):540
- 2 A. Fontijn *et al.*. *Chemical Reaction in the Lower and Upper Atmosphere*. New York: Interscience, 1961. 239
- 3 Yu P Podmar'kov, M P Frolov. Determination of the concentrations of oxygen and water vapour, and of the active medium in a chemical oxygen-iodine laser by intracavity laser spectroscopy. *Quant. Electron.*, 1996, **26**(7):596
- 4 W. E. McDermott. Measurement of the $O_2(a^1\Delta) - O_2(X^3\Sigma)$ Ratio Using Raman Spectroscopy. *Proc. SPIE*, 2000, **3931**:131
- 5 S. X. Zheng. *Laser Raman spectroscopy*. Shanghai: Science Technique Press, 1985 (in Chinese)
- 6 E. W. Rothe, P. Andresen. Application of tunable excimer laser to combustion diagnostics: a review. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(18):3971
- 7 L. F. Rubin, V. T. Gylys. Measurement of the Raman cross section of $O_2(a^1\Delta_g)$. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(17):1347