

文章编号: 0253-2239(2004)05-683-4

单重态氧发生器出口气流中 $O_2(^1\Delta)$ 及水汽绝对浓度的测量

王增强 多丽萍 桑凤亭

(中国科学院大连化学物理研究所 国家八六三计划短波长化学激光重点实验室, 大连 116023)

摘要: 单重态氧发生器是氧碘化学激光器的核心部件, $O_2(^1\Delta)$ 和水汽的粒子数密度(绝对浓度)是单重态氧发生器的两个重要参量, 其中 $O_2(^1\Delta)$ 是氧碘化学激光器的能源, 而水汽对氧碘化学激光器的发光介质 I^* 有强烈的淬灭作用。如何简单准确地测量这两个参量, 一直是氧碘化学激光器研究中的一个难题。利用体光源模拟标定法, 得到了 $O_2(^1\Delta)$ 和水汽的绝对浓度, 并且成功地用一套实验装置对射流式单重态氧发生器的上述两个参量进行了实时测量, 得到了两个参量的变化曲线, 同时还提供了 $O_2(^1\Delta)$ 的产率以及水汽体积浓度等参量的变化曲线, 通过大量实验结果, 给出了各参量的变化规律, 为射流式单重态氧发生器研究提供了有力的参考依据。

关键词: 光学测量; 氧碘化学激光器; 单重态氧发生器; 绝对浓度; 体光源模拟标定法

中图分类号: TB96 文献标识码: A

Measurement of Absolute Concentration of Both $O_2(^1\Delta)$ and Water Vapor in Outlet Stream of Singlet Oxygen Generator

Wang Zengqiang Duo Liping Sang Fengting

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

(Received 27 January 2003)

Abstract: As the energy source of the chemical oxygen iodine laser (COIL) the singlet oxygen generator (SOG) is a key part of the COIL, and consequently, the concentration of $O_2(^1\Delta)$ and water vapor is two important parameters for the SOG. The concentration of water vapor is another important parameter for the SOG because water can strongly quench I^* which is the luminescent medium of COIL. It is a difficult problem how to measure the two parameters easily and accurately. The piston source method has been used to measure the absolute concentration of $O_2(^1\Delta)$ and water vapor in a jet-type SOG. Some curves about the $O_2(^1\Delta)$ yield and water vapor concentration also has been given. The change law of the various parameters is given from a quantity of experimental results. These results offer references for studying the jet-SOG.

Key words: optical measurement; chemical oxygen-iodine laser; singlet oxygen generator (SOG); absolute concentration; volume light source simulation calibration method

1 引 言

由于氧碘化学激光器(COIL)具有自携带能源、大气传输性好^[1]等优点,二十几年来氧碘化学激光器得到了迅速的发展。 $O_2(^1\Delta)$ 是氧碘化学激光器的能源,产生 $O_2(^1\Delta)$ 的单重态氧发生器(Singlet

oxygen generator, SOG)是激光器的核心部件^[1]。 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度(粒子数密度)是评价单重态氧发生器性能的一个决定性参量。另外由于单重态氧发生器内发生的是一个气液反应,在出口气流中不可避免地会带有水汽,而水在氧碘化学激光器腔中,对发光介质 I^* 有严重的淬灭作用,直接影响氧碘化学激光器的出光功率,因此水是一个有害成份,水汽含量是单重态氧发生器的另一个重要参量。

目前测试 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度的方法有很多种,

E-mail: wzq@dicp. ac. cn

收稿日期: 2003-01-27

但都存在明显的局限性。如：顺磁共振 (PRS) 法比较昂贵；光电离光谱法，位于真空紫外，灵敏度低，易受干扰；质谱法准确度不高^[2]；量热法^[2]主要适用于小型单重态氧发生器。水汽的测试方法也有很多种，主要有吸收光谱法，如分光光度计法^[3]和二极管激光光谱仪法^[4]。前者时间响应差，而后者仪器设备昂贵，但它的测试精度较高，可作为比对标准。拉曼散射法，近年来研究报道较多^[5~7]。2002年，大连化物所的赵伟力博士利用拉曼散射建立了一套测量气流组分的实验装置^[8]，该实验装置可以测到 $O_2(^1\Delta)$ 的分压，但是很难实现在线测量。本着简单易行，适合于现场应用的原则，我们提出了用模拟体光源方法对 $O_2(^1\Delta)$ 和水汽的绝对浓度同时进行测量的实验方案。

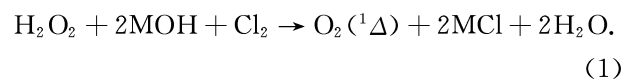
该方案依据体光源模拟标定法测光子速率的原理^[2,9]，分别测试了 $O_2(^1\Delta)$ 自发辐射的 1270 nm 光子和 $O_2(^1\Sigma)$ 辐射的 762 nm 光子的光子速率，从而

计算出了 $O_2(^1\Delta)$ 和 H_2O 的绝对浓度。本方法的主要优点是简单易行，可实时测量和显示，数据存储方便等。

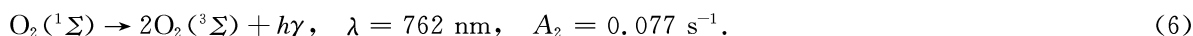
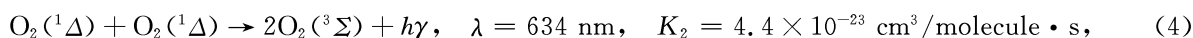
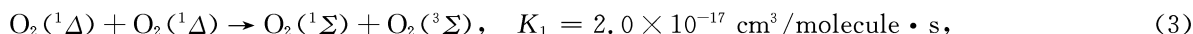
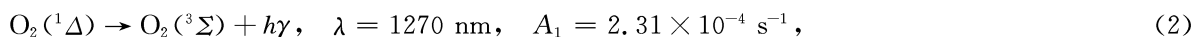
2 测量原理

2.1 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度测量

本实验所测的单重态氧发生器是一台射流式单重态氧发生器 (JET-SOG)，其原理是，氯气与强碱性的过氧化氢溶液 (BHP) 反应，生成 $O_2(^1\Delta)$ 。其反应方程式为



在单重态氧发生器出口气流中，除了 $O_2(^1\Delta)$ 外还有 H_2O 、 H_2O_2 、 Cl_2 、 $O_2(^1\Sigma)$ 、 $O_2(^1\Delta)$ 、和 $O_2(^3\Sigma)$ 等气体。它们在传输过程中，会发生如下反应：



根据反应式(2)，如果能够测出 1270 nm 光的光子速率，根据爱因斯坦自发辐射系数 (A_1) 可计算出 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度。测试 1270 nm 光子速率，我们采用了体光源模拟标定法，即先用一个已经标定的活塞光源去模拟一个与测试光池形状一样的体光源，用一个由具有低相差失真的光学系统和探测接收系统组成的测试系统测量这个体光源，这样就标定了测试系统对该体光源的响应灵敏度 (详细标定过程参见文献[9])。然后把单重态氧发生器出口气流引入测试光池中，形成一个实际体光源，用同一个测试系统去检测，便可得到该光池中 $O_2(^1\Delta)$ 自发辐射发出的 1270 nm 光子的光子速率—— r_{1270} ，由此可计算出 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对浓度—— $c[O_2(^1\Delta)]$ ，计算公式如下：

$$c[O_2(^1\Delta)] = \frac{r_{1270}}{V \cdot A_1}, \quad (7)$$

式中 V 为光池体积， A_1 为 $O_2(^1\Delta)$ 的爱因斯坦自发辐射系数。

根据理想气体方程，可计算出 $O_2(^1\Delta)$ 的分压 P_Δ ：

$$P_\Delta = \frac{r_{1270}RT}{V \cdot A_1}, \quad (8)$$

式中 R 为气体常量， T 为气体温度。

如果已知单重态氧发生器入口气流的 He 与 Cl_2 的流量比 ϵ ，以及测试池中的总压 P_t ，由于反应式(1)中的 Cl_2 和 $O_2(^1\Delta)$ 是等摩尔的产生和消耗，所以可以计算出 $O_2(^1\Delta)$ 的绝对产率 [即单位体积 Cl_2 产生的 $O_2(^1\Delta)$]。

计算公式如下：

$$\eta_{O_2(^1\Delta)} = P_\Delta \cdot (\epsilon + 1) / P_t, \quad (9)$$

2.2 H_2O 的绝对浓度测量

反应式(3)是 $O_2(^1\Sigma)$ 的生成通道，其生成速率为

$$V_1 = K_1 r^2 [O_2(^1\Delta)]. \quad (10)$$

反应式(5)是 $O_2(^1\Sigma)$ 的淬灭通道，实际上 H_2O 、 H_2O_2 、 Cl_2 、 $O_2(^3\Sigma)$ 等都是 $O_2(^1\Sigma)$ 的淬灭剂。它们对 $O_2(^1\Sigma)$ 的淬灭速率常量之比分别为： $5.5 \times 10^5 : 3 \times 10^4 : 200 : 4 : 1$ ^[10]。在约 273 K 时，由于 H_2O 的饱和蒸气压为 H_2O_2 的 16 倍，速率常数又大近十倍，故的 H_2O_2 淬灭可以忽略不计。其他淬灭剂照此类推也可得出此结论。因此可以认为在单重态氧

发生器产物中对 $O_2(^1\Sigma)$ 淬灭起决定作用的是气相 H_2O 。所以 $O_2(^1\Sigma)$ 的碰撞淬灭速率可写为

$$V_3 = K_3 c[O_2(^1\Sigma)]c(H_2O), \quad (11)$$

由此可以写出 $O_2(^1\Sigma)$ 的动力学平衡方程:

$$dc[O_2(^1\Sigma)]/dt = K_1 c^2[O_2(^1\Delta)] - K_3 c[O_2(^1\Sigma)]c(H_2O) - A_2 c[O_2(^1\Sigma)], \quad (12)$$

对于实际的单重态氧发生器系统 $K_3 c(H_2O) \gg A_2^{[10]}$, 故(12)式的最后一项可以忽略。当系统达到平衡时, $dc[O_2(^1\Sigma)]/dt$, 整理后有

$$c(H_2O) = K_1 c^2[O_2(^1\Delta)] / K_3 c[O_2(^1\Sigma)]. \quad (13)$$

根据反应式(6), 并用测量 1270 nm 光子同样的方法, 可以测得 $O_2(^1\Sigma)$ 自发辐射发出的 762 nm 光的光子速率 ΣP_{762} , 并且计算出 $O_2(^1\Sigma)$ 的浓度 $[O_2(^1\Sigma)]$, 计算公式如下:

$$c[O_2(^1\Sigma)] = \frac{r_{762}}{V \cdot A_2}. \quad (14)$$

把(14)式代入(13)式可得

$$c(H_2O) = \frac{K_1}{K_3} \frac{c^2[O_2(^1\Sigma)]}{r_{762}} V A_2, \quad (15)$$

根据理想气体状态方程可以计算出水汽的分压:

$$P_{H_2O} = \frac{K_1}{K_3} \frac{c^2[O_2(^1\Delta)]}{r_{762}} A_2 RT. \quad (16)$$

3 实验装置

本实验装置如图 1 所示。其中 1270 nm 光信号用 Ge 探测器接收, 762 nm 光信号用光电倍增管 (PMT) 接收, 两探测器信号分别经过锁相放大器放大后, 输入计算机处理。同时还用压力传感器对光池压力进行了检测。经过计算机处理后可实时检测到光池中的 $O_2(^1\Delta)$ 和水汽绝对浓度的变化曲线。

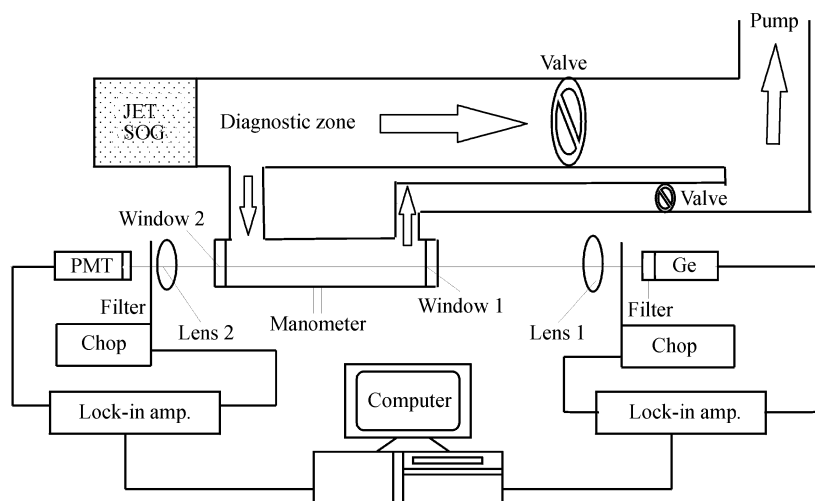


Fig. 1 Experimental arrangement

4 结果与讨论

本装置对小型射流式单重态氧发生器 (JET-SOG) 进行了多次测量, 得到了比较稳定、重复性好的数据, 见表 1。图 2 给出了一组典型的实验曲线。分析实验数据, 可得到如下结论:

1) 在氯气流量不变的情况下, $O_2(^1\Delta)$ 产率随着稀释气体氦气流量的变化而变化, 并且对于一个固定的单重态氧发生器来说, 稀释气体 He 和氯气的流量比 (He:Cl) 存在一个最佳比值, 使得 $O_2(^1\Delta)$ 产率最大。表 1 中, 可以看出, 对于该发生器, 在该氯

气流量下, 当 He:Cl₂ = 5.68 时, $O_2(^1\Delta)$ 产率达到最大值 63.07%。

2) 在氯气流量不变的情况下, 随着稀释气体的增加, 水汽绝对分压也在增加, 这是由于单重态氧发生器进气量增加, 气体冲量增大造成的。

3) 从图 2(d) 可以清楚地看到, 在每一次实验中, 水汽分压随时间是不断上升的, 这是由于单重态氧发生器的反应是一个放热反应, 因而过氧化氢溶液温度升高, 从而造成水汽分压上升。水汽分压的增加可能会影响出光波形, 实验中测到的激光波形已经证明了这一点。

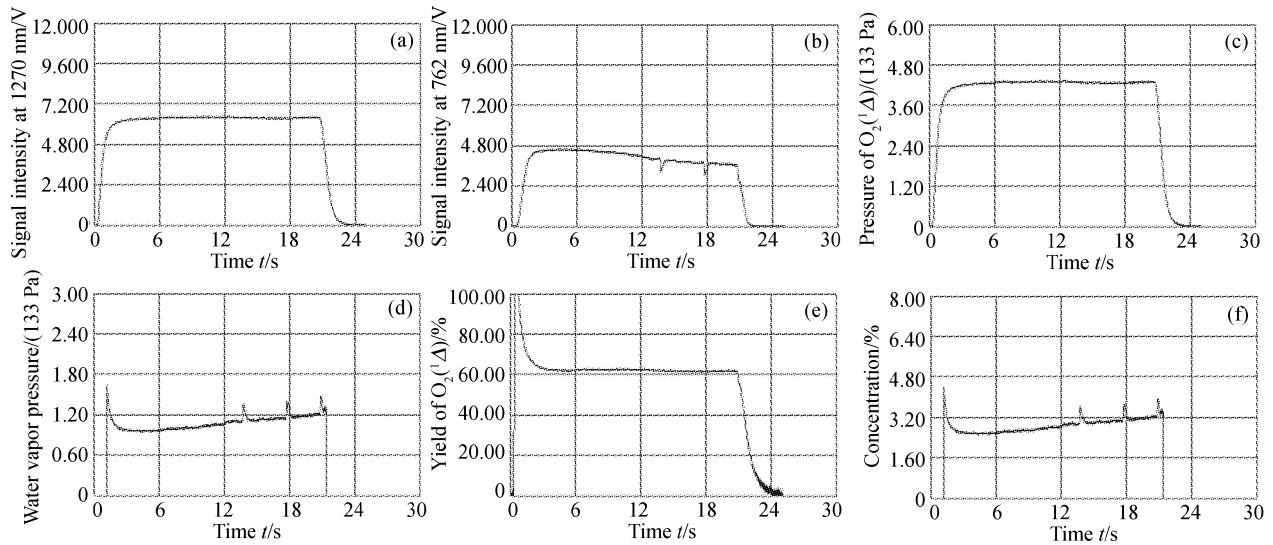


Fig. 2 Experimental curve of the various parameters

Table 1 Experimental measurement results of absolute concentration of both $O_2(^1\Delta)$ and water vapor in outlet stream of jet-SOG

Exp. No.	S_{V1270}/V	S_{V762}/V	$P_{O_2(^1\Delta)}/Pa$	P_{H_2O}/Pa	He/Cl ₂	P_t/Pa	$\eta_{O_2(^1\Delta)}/(\%)$	$c(\text{water vapor})/(\%)$
092801	6.724	0.880	635.49	99.75	0	20.56	23.24	3.65
092802	5.743	0.556	544.45	114.38	1.27	24.37	38.19	3.53
092803	5.933	0.521	562.19	130.34	1.87	27.08	44.96	3.62
092804	6.084	0.522	578.57	151.62	2.82	31.33	53.01	3.64
092805	6.234	0.465	589.19	162.26	3.84	36.52	58.70	3.34
092806	6.018	0.378	570.57	184.87	5.68	45.41	63.07	3.06
092807	5.586	0.292	529.34	206.15	6.68	50.93	59.98	3.04
092808	4.685	0.215	445.55	218.12	7.84	59.82	49.52	2.74

参 考 文 献

- Cao Bailing, Wu Chengjiu, Wei Heli *et al.*. Atmospheric attenuation of iodine lasers. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(4):496~500 (in Chinese)
- Duo Liping, Cui Tiejie, Wang Zengqiang *et al.*. Absolute concentration measurement of illuminant particles by using the piston source method. *Chin. J. Quant. Electron.* (量子电子学报), 2001, **18**(4):309~314 (in Chinese)
- Bonnet J, Dagid D, Geroges E *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **45**(10):1009~1011
- Barnault B, Boavise A J, Pigache D *et al.*. Absolute measurements of the I2(x) high vibrational levels in the oxygen-iodine reaction. *De Physique IV*, 1991, **1**(C7):647~650
- Wu Dong, Liu ZHishen, Zhang Kailin *et al.*. Lidar measurement of ocean suspended matter. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2003, **23**(2):245~248 (in Chinese)
- Lou Qihong, Xu Jianqiu, Wei Yunrong *et al.*. Experimental research on stimulated Raman scattering using Raman cell without soid window. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2001, **21**(4):400~403 (in Chinese)
- Zhao Weili, Duo Liping, Min Xiangde *et al.*. Direct measurement of the constituents flow field by the spontaneous Raman imaging technique (i). *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 2001, **13**(5):545~548 (in Chinese)
- Zhao Weili, Sang Fengting, Duo Liping. Measurement of absolute species concentration in the pressure gas by Raman scattering method. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2002, **29**(Suppl.):245~247 (in Chinese)
- Duo Liping, Cui Tiejie, Wang Zengqiang *et al.*. Absolute $O_2(^1\Delta)$ concentration measurement in singlet oxygen generator by using the piston source method. *J. Phys. Chem. (A)*, 2001, **105**(1):281~284
- Cui Tiejie, Zhang Yunlu, Min Xiangde *et al.*. Measurement of warter vapor content in singlet oxygen generator by spectrometric method. *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 1995, **7**(4):515~520 (in Chinese)