

## 大气 HO<sub>x</sub> 自由基湍流标定系统研究

王怡慧<sup>1,2</sup>, 胡仁志<sup>2\*</sup>, 谢品华<sup>2,3,4\*</sup>, 王凤阳<sup>1,2</sup>, 张国贤<sup>1,2</sup>, 林川<sup>1,2</sup>, 刘小燕<sup>5</sup>, 汪悦<sup>2</sup>

1. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026
2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
3. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建 厦门 361000
4. 中国科学院大学, 北京 100049
5. 安徽医科大学药学院, 安徽 合肥 230032

**摘要** HO<sub>x</sub> (OH, HO<sub>2</sub>) 自由基是大气中重要的氧化剂, 准确测量大气 HO<sub>x</sub> 自由基的浓度对研究大气光化学反应机理有着重要作用。气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)已广泛应用于 HO<sub>x</sub> 自由基的外场观测, 准确标定是 FAGE 系统准确测量大气 HO<sub>x</sub> 自由基的重要前提。介绍了一种可以产生准确 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基浓度的便携式湍流标定系统。该系统是基于低压汞灯产生的 185 nm 线辐射处于湍流状态的 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 产生一定浓度的 HO<sub>x</sub> 自由基。该系统中产生的自由基浓度分布均匀, 适用于多种平台的系统标定。为了准确计算出湍流标定装置中产生 HO<sub>x</sub> 自由基的浓度, 分别开展了氧气和水汽吸收截面的测量。利用高精度的腔衰荡光谱(CRDS)系统测量臭氧浓度, 并用冷镜式露点仪对温湿度计测量水汽的浓度进行修正, 提高标定系统 HO<sub>x</sub> 自由基浓度计算的准确度。为了便携化湍流标定系统的外场应用, 快速获取标定系统中产生的 HO<sub>x</sub> 自由基的浓度, 测量了用于探测汞灯光强的光电倍增管的灵敏度因子, 实现用汞灯光强代替标定系统中产生的臭氧浓度。考虑到 HO<sub>x</sub> 自由基的活性比较高, 在湍流标定系统传输的过程中会有一些的壁碰撞损失, 通过改变汞灯和标定装置出气口之间的距离对 HO<sub>x</sub> 自由基在标定系统中的壁碰撞损失进行定量测量。将搭建好的湍流标定系统应用于基于气体扩张激光诱导荧光技术 HO<sub>x</sub> 自由基探测系统(FAGE-HO<sub>x</sub>)的准确标定测试, 根据 OH 自由基在标定系统中的壁碰撞损失对 FAGE 系统中探测的 OH 自由基荧光数进行修正, 实验结果表明修正后的 OH 自由基荧光数和 OH 自由基浓度之间有着良好的相关性, 这说明 HO<sub>x</sub> 自由基湍流标定系统具有很好的准确性, 并且体积小方便携带, 适用于外场复杂环境条件下的系统标定。

**关键词** 湍流标定系统; HO<sub>x</sub> 自由基; 气体扩张激光诱导荧光技术

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2384-07

### 引言

随着社会发展和城市化进程的加快, 工业排放、农业生产、人类生活等众多因素导致 NO<sub>x</sub> 和 VOCs 等前体物的浓度高<sup>[1]</sup>, 以 PM<sub>2.5</sub> 和 O<sub>3</sub> 为特征的大气复合污染日益严重, 这其中一个重要原因就是大气氧化性的增强。大气 HO<sub>x</sub> (OH 和 HO<sub>2</sub>) 自由基一直被认为是大气化学中最重要氧化剂, 它们在对流层的光化学反应中起着催化作用<sup>[2]</sup>。由于 HO<sub>x</sub> 自由基在大气中的高反应活性、低浓度和低寿命等特点, 必

须利用高灵敏度、高时间分辨率的仪器对其进行探测。目前气体扩张激光诱导荧光技术(FAGE)已广泛应用于 HO<sub>x</sub> 自由基的外场观测<sup>[3-5]</sup>, 与差分光学吸收光谱技术(DOAS)<sup>[6]</sup>不同, FAGE 需要对系统的探测灵敏度进行标定<sup>[7-8]</sup>。准确标定一直是 FAGE 系统准确测量大气 HO<sub>x</sub> 自由基的重要前提<sup>[9]</sup>, 大气中 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基原位测量的准确度, 与标定方法的准确度密切相关。

用于系统复杂 HO<sub>x</sub> 源的标定技术主要包括低压流动管射频频放电技术<sup>[10]</sup>、激光光解臭氧技术<sup>[11]</sup>、稳态臭氧烯烃技术<sup>[8, 12]</sup>和紫外同步光解 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub><sup>[13-15]</sup>。低压流动管射频频

收稿日期: 2020-08-24, 修订日期: 2021-01-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC0209401), 国家自然科学基金项目(91644107, 61905003, U19A2044)和安徽省杰出青年科学基金项目(2008085J20)资助

作者简介: 王怡慧, 女, 1992年生, 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院博士研究生 e-mail: yhwang@aiofm.ac.cn

\* 通讯作者 e-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

电技术主要原理是在低压流动管中微波放电产生 H 原子, 通过滴定技术 H 原子与 NO<sub>2</sub> 反应生成 OH 自由基。这种技术需要在低压条件下进行, 操作比较复杂, 不适用于对流层仪器灵敏度的标定。激光光解臭氧对系统 OH 进行标定是利用臭氧在 248 nm 被光解产生激发态的氧原子(O<sup>1</sup>D), O<sup>1</sup>D 再与 H<sub>2</sub>O 反应产生 OH 自由基。该技术仪器体积过大, 操作不便且成本高。稳态烯烃技术和激光光解臭氧技术测量精度较差, 标定过程耗时繁琐, 运用并不广泛。紫外同步光解 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 可以用于系统中 OH 和 HO<sub>2</sub> 的标定, 利用这种标定技术搭建的仪器可以实现仪器小型化和便携式, 目前广泛应用于 FAGE 和 CIMS 仪器的标定。

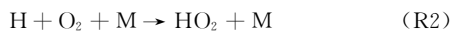
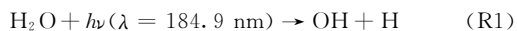
紫外同步光解水和氧气主要有两种模式, 层流和湍流。层流模式中由于流动管中臭氧的浓度分布不均匀, 要准确计算出 HO<sub>x</sub> 自由基的浓度, 需要对流动管中臭氧的分布廓线进行测量, 且流动管中臭氧浓度比较低, 测量氧气浓度仪器的分辨率达不到要求, HO<sub>x</sub> 自由基浓度测量误差主要来源于臭氧浓度的测量, 准确计算出的 HO<sub>x</sub> 自由基的浓度必须通过测量臭氧浓度分布因子来校正<sup>[8]</sup>。因此, 层流标定方法具有低壁反应和碰撞损失的优点, 但需要准确确定校正因子。而在湍流模式下, 自由基传输的过程中会有一定的壁碰撞损失, 但自由基在流动管的浓度分布是均一的, 因此不需要对流动管中臭氧浓度分布进行测量, 且湍流标定系统整个仪器体积小, 目前国外已应用于多种平台的系统标定, 比如地基<sup>[14-16]</sup>、舰载<sup>[17]</sup>、机载<sup>[18-19]</sup>等, 更方便后期外场系统标定便携式测量。

本文首先介绍紫外同步光解 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 原理, 然后通过设计搭建湍流标定实验系统, 为实现 HO<sub>x</sub> 自由基浓度的准确计算, 分别对湍流标定系统内汞灯 185 nm 处的氧气吸收截面、水汽吸收截面、臭氧浓度、水汽浓度等方面进行测量和研究, 并将搭建好的湍流标定系统应用于 FAGE 系统标定, 量化 HO<sub>x</sub> 自由基在标定系统中的损耗, 对标定的结果进行分析和研究。

## 1 实验部分

### 1.1 原理

当向石英管中通入含有一定水汽的混合空气(79%N<sub>2</sub> 和 21%O<sub>2</sub>)时, 在 185 nm 紫外光的照射下发生光解反应(R1—R2)产生 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基



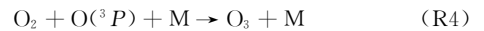
产生的 OH 和 HO<sub>2</sub> 浓度可以通过式(1)计算出

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

其中, [H<sub>2</sub>O]为气流中水汽的浓度,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水在 185 nm 波长处的吸收截面,  $\Phi_{\text{OH}}$ 是水光解产生的 OH 量子产率( $\Phi_{\text{OH}} = 1$ ),  $F_{185}$ 为低压汞灯在 185 nm 处辐射通量,  $\Delta t$ 为光分解时间。

$F_{185}$ 辐射通量以及  $\Delta t$ 光分解时间很难精确量化, 通过测量  $F_{185}\Delta t$  的乘积, 可以实现自由基浓度方便有效的测量。由于通入的气流中含有 O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 在 185 nm 处也会发生光解产生

臭氧



标定系统中产生的臭氧可以根据式(2)计算得到

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

其中, [O<sub>2</sub>]为气流中氧气的浓度,  $\sigma_{\text{O}_2}$ 为氧气在 185 nm 波长处的吸收截面,  $\Phi_{\text{O}_3}$ 是氧气光解产生臭氧的量子产率( $\Phi_{\text{O}_3} = 2$ ),  $F_{185}$ 为低压汞灯在 185 nm 处辐射通量,  $\Delta t$ 为光分解时间。

结合式(1)和式(2)可以得出

$$[\text{OH}] = [\text{HO}_2] = \frac{[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}]\sigma_{\text{H}_2\text{O}}\Phi_{\text{OH}}}{[\text{O}_2]\sigma_{\text{O}_2}\Phi_{\text{O}_3}} = \frac{[\text{O}_3][\text{H}_2\text{O}]\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{2[\text{O}_2]\sigma_{\text{O}_2}} \quad (3)$$

实验测试过程中可以通过测量湍流标定系统出口处水汽和臭氧浓度, 根据式(3)计算出生成的 OH 和 HO<sub>2</sub> 的浓度。

标定系统中的气流状态会受到流动管管内直径、气体流速等影响, 本文采用湍流模式进行测试, 实验过程中通入到标定系统的气流流速通过质量流量计控制, 当气体的总流速 >44 L·min<sup>-1</sup>, 根据雷诺数的式(4)可以计算出 Re>4 000, 湍流标定系统中的气流呈现湍流状态<sup>[14]</sup>。

$$\text{Re} = \rho d / \mu \quad (4)$$

式(4)中,  $v$ ,  $\rho$ ,  $\mu$  分别为流体的流速、密度与黏性系数,  $d$  为特征长度。

当标定装置内通入 50 L·min<sup>-1</sup> 的空气时,  $v=4.07 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 流动管内径为 17 mm,  $d=17 \text{ mm}$ ; 在一个大气压和室温条件下, 空气的密度  $\rho=1.293 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 黏性系数  $\mu=1.81 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 计算雷诺数  $\text{Re}>4 000$ , 气流呈现湍流状态。

### 1.2 便携式湍流标定系统

湍流标定系统是由气路装置和自由基生成装置组成, 如图 1 和图 2。气路装置是由高纯空气(≥99.999%, 南京晨虹特气集团)、高纯氮气(≥99.999%, 南京晨虹特气集团)、质量流量计和水汽发生装置组成。高纯空气分成两路并通过质量流量计控制气体流速, 一部分空气经过水汽发生装置产生饱和水汽, 另一部分空气作为稀释气体与水汽汇合, 总的气流通入到自由基生成装置产生一定浓度的 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基。自由基生成装置是由一个内径 17 mm, 长 300 mm 的玻璃管、一个低压的笔形汞灯模块(SP-3, 日本森光), 聚焦透镜、185 nm 滤光片(185 nm-NB, 美国佩勒姆研究光学)、光电管(RU6800, 日本滨松)以及铝制固定座组成。低压汞灯模块持续通入氮气吹扫, 一方面保持汞灯温度稳定, 另一方面避免气体对 185 nm 光的吸收。汞灯光强在照射到玻璃管之前通过一个以 185 nm 为中心的带通滤波片, 经过聚焦透镜后由光电管检测汞灯光强。本文所搭建的标定系统体积小, 可以实现 HO<sub>x</sub> 自由基外场实验便携式测量, 而且为将来外场实验的自动化标定奠定基础。对于湍流标定系统的外场应用, 外场标定的不确定度一方面来源于标定系统中计算 HO<sub>x</sub> 自由基浓度的不确定度, 另一方面来源于 HO<sub>x</sub> 自由基在传输过程中损耗的测量误差。HO<sub>x</sub> 自由基浓度计算的不确定度来源主要包括臭氧浓度、水汽浓度、水汽吸收截面、氧气

吸收截面测量。为此, 本文将从以上几个方面对  $\text{HO}_x$  自由基湍流标定系统的准确性和外场标定便携性等方面展开讨论。

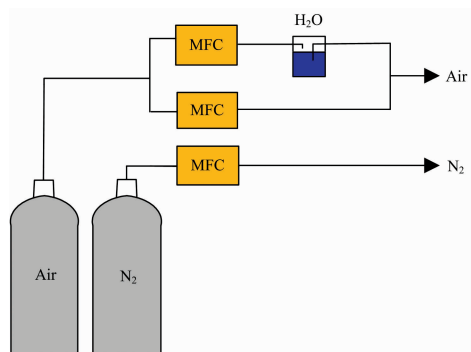


图 1 湍流标定系统气路装置示意图

Fig. 1 Gas flow device of turbulent calibration system

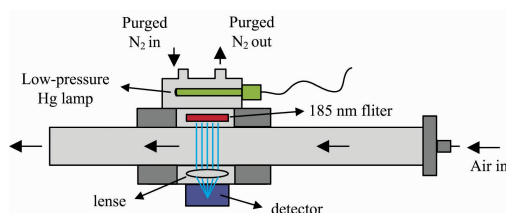


图 2 湍流标定系统自由基生成装置示意图

Fig. 2 Radical generation device of turbulent calibration system

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧气吸收截面的确定

氧气在 185 nm 处的吸收截面具有精细结构, 汞灯发出的谱线波长会受到电流以及臭氧浓度的影响<sup>[20]</sup>, 因此需要对每个标定系统汞灯氧气的吸收截面进行测量。实验测试过程中, 在汞灯和 185 nm 的滤光片之间加了一个孔径为 3 mm 的光阑, 用来限制汞灯杂散光的干扰, 并将汞灯光程近似确定为 17 mm。当汞灯预热 20 min 左右, 汞灯光强基本稳定。标定装置中的总气流保持不变, 改变气流中氧气的含量, 测量汞灯光强的变化, 根据朗伯比尔定律可以计算出氧气的吸收截面

$$\ln(I_0/I) = \sigma c l \quad (5)$$

其中,  $I_0$  为标定装置内通入  $50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  的氮气时汞灯光强,  $I$  为通入  $50 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  不同氧气浓度的气体时汞灯光强,  $c$  为气体中氧气的浓度,  $l$  为流动管的直径,  $\sigma$  为氧气的吸收系数。

在实验室多次测量汞灯光强  $I_0$  和  $I$  的变化, 在室内温度为  $25^\circ\text{C}$  左右, 根据图 3(a) 可知, 当氧气柱浓度变化范围为  $2.6 \times 10^{18} \sim 5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  对应的氧气吸收截面的变化范围为  $1.0 \times 10^{-20} \sim 1.3 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 这一结果与 Hofzumahaus 等<sup>[20]</sup>, Creasey 等<sup>[21]</sup> 测量的氧气吸收截面范围  $1.1 \times 10^{-20} \sim 1.4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$  相似。其中, 当氧气含量为 21% 时, 氧气的吸收截面是  $\sigma_{\text{O}_2} = (1.26 \pm 0.01) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。这一结果一般用于 FAGE 系统外场标定。同时在实验室也对水汽的吸收截

面进行测量, 标定装置内的总流速维持在  $20 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , 改变气流中水汽的含量, 水汽浓度是通过高精度的温湿度计 (HL-NT, 瑞士罗卓尼克) 进行测量, 为了准确获取水汽浓度, 利用冷镜式露点仪 (CR, 巴克研究仪器公司, 美国) 对温湿度计的系统误差进行校准。分别用温湿度计和露点仪对水汽浓度进行测量, 对比结果如图 3(b) 所示, 根据拟合结果对温湿度计测量的水汽浓度进行校准。测量不同水汽浓度下汞

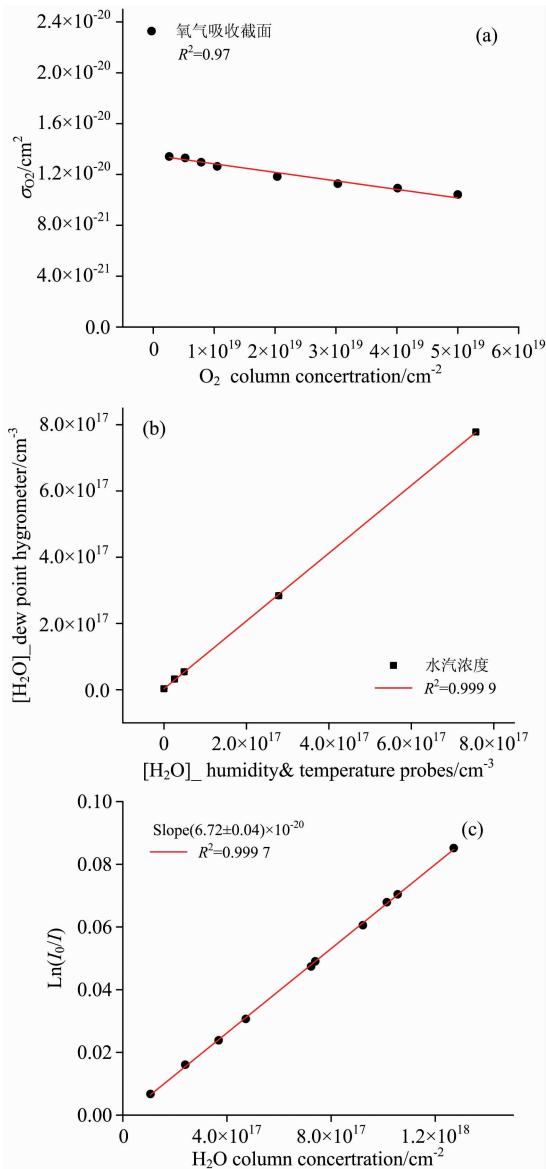


图 3 (a) 氧气横截面积与氧气柱浓度之间的响应关系; (b) 露点湿度计与温湿度计测量结果对比; (c) 汞灯光强的变化与水汽柱浓度之间的响应关系

Fig. 3 (a) The relationship between oxygen absorption cross-section and  $\text{O}_2$  column concentration; (b) The comparison of water vapor concentration measured by dew point hygrometer and humidity & temperature probe; (c) The relationship between the change of mercury lamp intensity and the concentration of water vapor column

灯光强变化, 根据朗伯比尔定律可以计算出水汽的吸收截面。在 185 nm 附近水汽吸收截面是线性吸收, 与汞灯特性和水汽柱浓度无关<sup>[22]</sup>。图 3(c) 中显示的是光强变化与水汽柱浓度线性拟合的结果, 根据拟合的结果可知水汽的吸收截面  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = (6.72 \pm 0.04) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ 。这一结果与 Hofzuma-haus 等<sup>[20]</sup> ( $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 7.0 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ )、Creasey 等<sup>[21]</sup> ( $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = (7.22 \pm 0.22) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) 以及 Cantrell 等<sup>[22]</sup> ( $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = (7.14 \pm 0.2) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) 测量的结果基本一致。

## 2.2 汞灯光强和臭氧浓度关系的确定

为了准确计算标定系统中产生的自由基浓度, 还需要对臭氧浓度进行准确测量。由于标定系统中通入零空气时, 产生的臭氧浓度只有  $2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  左右, 浓度比较低。本文利用实验室搭建的基于腔衰荡光谱测量技术的 CRDS\_0<sub>3</sub> 系统对臭氧浓度进行间接测量<sup>[23-25]</sup>。该仪器的测量原理是向系统中通入过量的 NO 将臭氧转化成 NO<sub>2</sub>, 通过测量系统中产生的 NO<sub>2</sub> 的浓度来计算出 O<sub>3</sub> 的浓度, 且系统的探测限在  $3.75 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  左右, 可以实现标定系统中低浓度臭氧的准确测量。为了便携化标定系统, 方便外场实验对 FAGE 系统灵敏度快速准确的标定, 本文对湍流标定装置进行改进。当向标定装置通入一定的 H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 时, 产生的臭氧浓度与汞灯 185 nm 光强线性相关。汞灯光强是采用高灵敏度的光电管对其进行探测, 光电管对 185 nm 汞灯光强是线性响应的。通入 50 L · min<sup>-1</sup> 氧气和氮气的混合气, 改变总气流中氧气的浓度, 测量不同臭氧浓度下对应的汞灯光强。由于不同氧气浓度下, 氧气的吸收截面有所差别, 测量到的臭氧浓度需要对氧气吸收截面进行归一化处理。当通入到流动管中的总气流恒定, 臭氧浓度与汞灯光强之间线性相关。本文假设光电管存在一个灵敏度因子  $U$ , 如式(6), 表示该湍流标定系统在特定的 185 nm 汞灯光强作用下臭氧的生成效率。在不改变光路结构的情况下,  $U$  仅与流动管内气体总流速和光电管的老化程度相关。本文测定了总流速为 50 L · min<sup>-1</sup> 的灵敏度因子  $U$ , 利用 CRDS 仪器测量流动管出口处臭氧的浓度, 并实时采集汞灯光强的变化, 作出汞灯光强  $I$  和臭氧浓度  $[\text{O}_3]$  的函数关系。其中, 汞灯光强探测的不确定度小于 1%, 臭氧浓度测量的不确定度为 7%, 图 4 是汞灯光强和臭氧浓

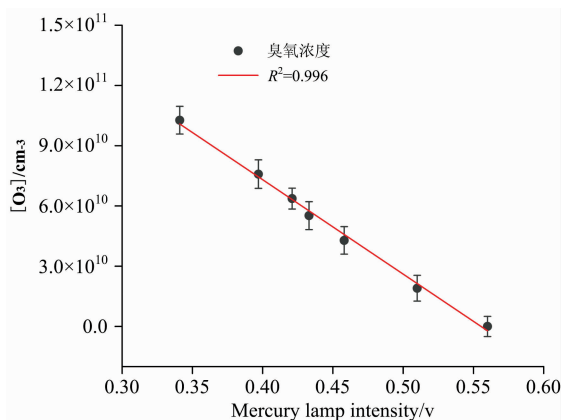


图 4 汞灯光强与臭氧浓度之间的关系

Fig. 4 The relationship between the mercury lamp intensity and O<sub>3</sub> concentration

度线性拟合的结果, 灵敏度因子  $U$  测量的不确定度为 7%。改进后的标定系统计算出的 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基的浓度又可以表示为式(7), 标定系统中产生的 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基的浓度可以通过汞灯光强和水汽浓度获得。

$$U = [\text{O}_3]/I_g \quad (6)$$

$$[\text{OH}] = [\text{HO}_2] = 2.67 \frac{U I_g [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]} \quad (7)$$

## 2.3 标定系统中 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基壁碰撞损失

由于自由基的活性比较高, 湍流状态下自由基在标定系统的传输过程中会存在一些化学反应和壁损失, 其中主要的损失来源于自由基的壁碰撞损失(R5—R6)<sup>[14]</sup>。



为了实现 FAGE 系统外场的准确标定, 需要分别对系统中的 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基的壁碰撞损失进行定量测量。通过改变流动管上汞灯光源的位置来改变气体在流动管中的停留时间, 量化 OH 和 HO<sub>2</sub> 自由基在流动管中的壁碰撞损失。首先对 HO<sub>2</sub> 自由基的壁碰撞损失进行测量, 其中通入到标定系统总气流为 50 L · min<sup>-1</sup>, 标定系统出气口流量是 FAGE 系统喷嘴采样流量的几十倍, 保证标定气流过度填充喷嘴周围的体积, 以确保没有环境空气混入。将距离定义为汞灯与

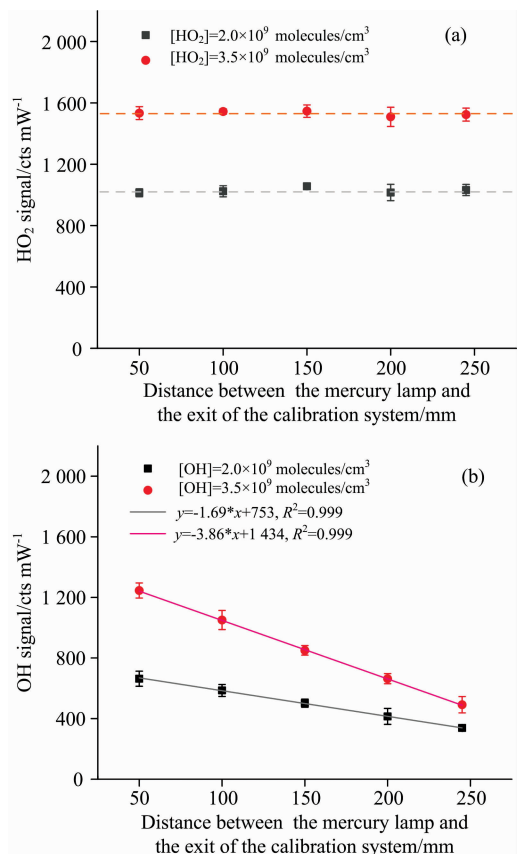


图 5 汞灯离出气口距离与 FAGE 系统中探测到的 (a) HO<sub>2</sub> 自由基荧光数, (b) OH 自由基荧光数之间的关系

Fig. 5 The relationship between the intensity of mercury lamp and (a) HO<sub>2</sub> fluorescence signal, (b) OH fluorescence signal detected by FAGE system

流动管出气口之间的长度, 距离变化范围为 50~250 mm。对于流动管中  $\text{HO}_2$  自由基壁碰撞损失的测量, 将足够的  $\text{CO}$  通入到流动管中使  $\text{OH}$  自由基全部转换为  $\text{HO}_2$  自由基, 再向 FAGE 系统中通入一定浓度的  $\text{NO}$ , 将  $\text{HO}_2$  转化为  $\text{OH}$ , 测量不同距离下 FAGE 系统探测到的荧光数。测量结果如图 5(a) 所示, 在两种不同  $\text{HO}_2$  自由基浓度下,  $\text{HO}_2$  自由基在流动管中的壁碰撞损失小于系统误差, 可以忽略不计。对于  $\text{OH}$  自由基的壁碰撞损失测量结果与  $\text{HO}_2$  自由基有所差别, 如图 5(b) 所示。当标定系统中水汽浓度为  $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  时, 生成的  $\text{OH}$  自由基浓度约为  $2.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 。在这一水汽浓度下, 随着距离的增大, 荧光腔内探测到  $\text{OH}$  自由基的荧光信号变弱, 这就说明  $\text{OH}$  自由基在传输的过程中有一定的损失。并且随着自由基浓度的升高,  $\text{OH}$  自由基的壁碰撞损失也有所增加。对于不同的湍流标定系统, 自由基的壁碰撞损失会有所差别, 因此需要对每个标定系统的壁碰撞损失进行定量测量。根据测量得到的标定系统中  $\text{OH}$  和  $\text{HO}_2$  自由基的壁碰撞损失, 对实际探测到的  $\text{OH}$  和  $\text{HO}_2$  自由基的荧光数进行修正, 实现对 FAGE 系统灵敏度准确标定。

#### 2.4 湍流标定系统中 $\text{HO}_x$ 自由基浓度不确定度分析

湍流标定系统测量  $\text{HO}_x$  自由基的浓度误差主要来源于氧气吸收截面、水汽吸收截面、臭氧浓度以及水汽浓度。本文对湍流标定系统中汞灯 185 nm 处氧气吸收截面和水汽吸收截面进行了测量, 其测量误差主要来源于汞灯光强和光程的测量, 当通入高纯空气时, 测量得到氧气吸收截面值为  $1.26 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 不确定度为 2%; 水汽吸收截面为  $6.72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ , 不确定度为 1%。利用 CRDS 系统实现对  $\text{O}_3$  的准确测量, 并且测量光电管的灵敏度因子  $U$ , 其不确定度为 7%。实验过程中  $\text{H}_2\text{O}$  浓度变化范围在  $1.5 \times 10^{17} \sim 3.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 其中冷镜式露点仪测量水汽的不确定度约  $2.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , 这样标定系统中水汽的测量误差小于 0.2%。结合以上分析, 标定系统中测量的  $\text{OH}$  和  $\text{HO}_2$  浓度的不确定度为 8%。

#### 2.5 湍流标定系统在 FAGE 系统中的应用

将搭建的湍流标定系统应用于 FAGE 自由基探测系统灵敏度标定, 由于在湍流标定系统内,  $\text{OH}$  自由基在传输的过程中存在一定的壁碰撞损失, 为准确实现 FAGE 系统探测灵敏度的标定, 除了  $\text{OH}$  自由基浓度计算的不确定度(8%), 还要考虑  $\text{OH}$  自由基壁碰撞损失的不确定度(7%), 因此湍流标定系统对 FAGE 系统灵敏度标定的不确定度为 11%。FAGE 系统灵敏度标定的过程中, 标定系统中水汽浓度的变化范围  $1.5 \times 10^{17} \sim 2.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  左右, 产生的臭氧浓度变化范围约为  $2.5 \times 10^{10} \sim 3.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , 对应的  $\text{HO}_x$  自由基的浓度变化范围为  $1.9 \times 10^9 \sim 4.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ 。考虑到  $\text{OH}$

自由基在传输过程中的损失, 对 FAGE 系统测量的  $\text{OH}$  荧光数进行修正, 并对修正后的荧光数与自由基的浓度进行线性拟合, 结果如图 6 所示, 线性拟合相关性  $R^2 = 0.98$ , 这表明 FAGE 系统中探测到的荧光计数与湍流标定系统中产生的  $\text{OH}$  自由基的浓度有着很好的相关性。根据线性拟合的结果可以知道 FAGE 系统荧光腔的灵敏度为  $3.6 \times 10^{-8} \text{ cps} \cdot (\text{cm}^{-3})^{-1} \cdot \text{mW}^{-1}$ 。

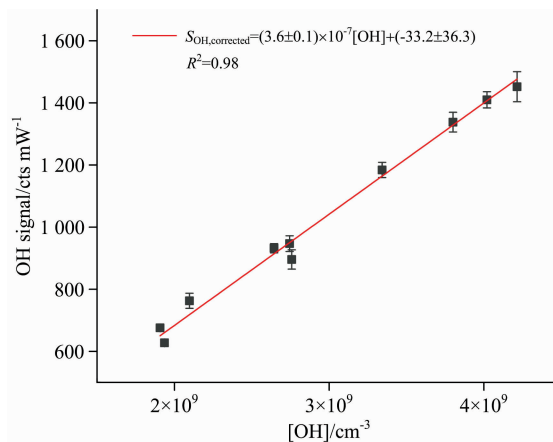


图 6 湍流标定系统中产生的  $\text{OH}$  自由基浓度对应 FAGE 系统  $\text{OH}$  自由基荧光计数

Fig. 6 The concentration of  $\text{OH}$  radicals produced by the turbulent calibration system corresponds to the fluorescence count detected by FAGE system

### 3 结 论

介绍了一种利用低压汞灯紫外光光解  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$  产生定量的  $\text{OH}$  和  $\text{HO}_2$  自由基的湍流标定系统, 准确测量标定装置中氧气、水汽的吸收截面, 利用 CRDS- $\text{O}_3$  系统准确测量臭氧浓度, 对标定系统进行便携化改进, 测量汞灯光强和臭氧浓度之间的函数关系, 通过测量汞灯光强代替臭氧浓度, 便于将湍流标定系统应用与外场标定。利用冷镜式露点仪对温湿度计测量的水汽浓度进行修正, 提高  $\text{HO}_x$  自由基浓度计算准确性。量化标定系统中  $\text{OH}$  和  $\text{HO}_2$  自由基的传输过程中的壁碰撞损失, 对 FAGE 系统中  $\text{HO}_x$  自由基探测到的荧光数进行修正, 提高湍流标定系统对 FAGE 系统灵敏度标定的准确性。并将搭建的便携式湍流标定系统应用于 FAGE 系统灵敏度的测量, 湍流标定系统中产生  $\text{OH}$  自由基的浓度范围为  $1.9 \times 10^9 \sim 4.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ,  $\text{OH}$  荧光信号与  $\text{OH}$  自由基浓度之间有着良好的线性关系, 结果表明该湍流标定系统有着较好的准确性和稳定性<sup>[14]</sup>。

### References

- [1] Zhang C X, Liu C, Chan K L, et al. Light: Science & Applications, 2020, 9(1): 66.
- [2] Holland F, Hofzumahaus A, Schafer J, et al. J. Geophys. Res., 2003, 108(D4): 8246.
- [3] Ma X F, Tan Z F, Lu K D, et al. Sci. Total Environ., 2019, 685: 85.
- [4] Wang F Y, Hu R Z, Chen H, et al. Optics Express, 2019, 27: A419.

- [ 5 ] Wang Y H, Hu R Z, Xie P H, et al. *J. Environ. Sci.*, 2021, 99: 40.
- [ 6 ] Fuchs H, Dorn H P, Bachner M, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2012, 5: 1611.
- [ 7 ] Creasey D J, Halfors-Maw P A, Heard D E, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93(16): 2907.
- [ 8 ] Heard D E, Pilling M J. *Chem. Rev.* 2003, 103(12): 5163.
- [ 9 ] Hofzumahaus A, Heard D. Report of the international HO<sub>x</sub> Workshop 2015, 2015, 3: 1.
- [10] Stevens P S, Mather J H, Brune W H. *J. Geophys. Res.*, 1994, 99(D2): 3543.
- [11] Tanner D J, Eisele F L. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100: 2883.
- [12] Hard T M, George L A, O'Brien R J, et al. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36(8): 1783.
- [13] Chen H, Hu R Z, Xie P H, et al. *J. Environ. Sci.*, 2018, 65: 190.
- [14] Dusanter S, Vimal D, Stevens P S, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8: 321.
- [15] Lew M M, Dusanter S, Stevens P S, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2018, 11: 95.
- [16] Ren X R, Harder H, Martinez M, et al. *Atmos. Environ.*, 2003, 37: 3627.
- [17] Hosaynali B Z, Fischer H, Harder H D, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11: 8497.
- [18] Faloon I C, Tan D, Leshner R L, et al. *J. Atmos. Chem.*, 2004, 47: 139.
- [19] Martinez M, Harder H, Kubistin D, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10: 3759.
- [20] Hofzumahaus A, Brauers T, Aschmutat U, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24 (23): 3039.
- [21] Creasey D J, Heard D E, Lee J D, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 2000, 27: 1651.
- [22] Cantrell C A, Zimmer A, Tyndall G S. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24(17): 2195.
- [23] HU Ren-zhi, WANG Dan, XIE Pin-hua, et al (胡仁志, 王 丹, 谢品华, 等). *Acta Opt. Sin.* (光学学报), 2016, 36(2): 0230006.
- [24] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2019, 12: 3223.
- [25] WU Sheng-yang, HU Ren-zhi, XIE Pin-hua, et al (吴盛阳, 胡仁志, 谢品华, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2020, 40(6): 1661.

## The Study of Turbulent Calibration System of HO<sub>x</sub> Radical Detection

WANG Yi-hui<sup>1,2</sup>, HU Ren-zhi<sup>2\*</sup>, XIE Pin-hua<sup>2,3,4\*</sup>, WANG Feng-yang<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-xian<sup>1,2</sup>, LIN Chuan<sup>1,2</sup>,  
LIU Xiao-yan<sup>5</sup>, WANG Yue<sup>2</sup>

1. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
3. CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361000, China
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
5. School of Pharmacy, Anhui Medical University, Hefei 230032, China

**Abstract** HO<sub>x</sub> radicals are important oxidants in the atmosphere. Accurate measurement of atmospheric HO<sub>x</sub> radicals plays an important role to study the mechanisms of atmospheric photochemical reactions. Gas expansion laser-induced fluorescence technology (FAGE) has been widely used in the field measurement of HO<sub>x</sub> radicals. Accurate calibration has always been an important prerequisite for the FAGE system to accurately detect atmospheric HO<sub>x</sub> radicals. A turbulent calibration system producing an accurate concentration of OH and HO<sub>2</sub> radicals is developed in this work. It is based on the photolysis of H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> radiated by 185 nm UV light produced by a low-pressure mercury lamp. HO<sub>x</sub> radicals generated in the calibration system are uniformly distributed and suitable for system calibration on multiple platforms. The measurement of oxygen and water vapor absorption cross-sections were carried out to accurately calculate the concentration of HO<sub>x</sub> radicals in the turbulent calibration device. The high-precision cavity ring-down spectroscopy (CRDS) system was used to measure the ozone concentration, and a chilled mirror dew point meter was used to correct the concentration of water vapor measured by humidity & temperature probe to improve the calculation of HO<sub>x</sub> radicals concentration. In order to simplify the field application of the turbulent calibration system and quickly obtain the concentration of HO<sub>x</sub> radicals, the sensitivity factor of the phototube used to detect the intensity of mercury lamp was detected, and the relationship between mercury light intensity and ozone concentration was measured. There will be a certain loss during the transmission process of the turbulent calibration system. By changing the distance between the mercury lamp and the gas outlet of the calibration device, the loss of HO<sub>x</sub> radicals during the transmission process is a

quantitative measurement in the turbulent calibration system. And then, the built-up turbulent calibration system is applied to the system, which is based on gas expansion laser-induced fluorescence technology (FAGE). The fluorescence signal of OH radical detected in the FAGE system is corrected according to the transmission loss of OH radical in the calibration system. The experimental result shows a good correlation between the corrected OH fluorescence signal and the concentration of OH radicals, which intimates that the turbulent calibration system has good accuracy. And the high accuracy and small size of the turbulent calibration system is more suitable for the field measurement of HO<sub>2</sub> radicals.

**Keywords** Turbulent calibration system; HO<sub>2</sub> radical; FAGE

\* Corresponding author

(Received Aug. 24, 2020; accepted Jan. 8, 2021)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

## 《光谱学与光谱分析》2021年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN码：GYGFED，国内外公开发行人，大16开本，332页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价95元，全年1140元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的CJCR, CNKI, CSCD, SCI, AA, CA, Ei, AJ, PJK, MEDLINE, Scopus等文献机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字20170260号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路76号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxygpfx.com

