

基于同步光解的 OH 自由基标定方法*

王凤阳¹⁾²⁾ 胡仁志^{1)†} 谢品华^{1)2)3)4)‡} 王怡慧¹⁾²⁾
陈浩⁵⁾ 张国贤¹⁾²⁾ 刘文清¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

1) (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, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

3) (中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361000)

4) (中国科学院大学, 北京 100049)

5) (苏州科技大学机械工程学院, 苏州 215009)

(2020 年 1 月 21 日收到; 2020 年 2 月 11 日收到修改稿)

OH 自由基是大气中最重要的氧化剂, 准确测量对流层 OH 自由基的浓度是厘清我国二次污染形成机理的关键. 本文介绍了一种基于同步光解的 OH 自由基便携式标定方法, 使用汞灯的 185 nm 线辐射处于层流状态下的具有一定水汽浓度的合成空气, 光解 HO₂ 和 O₂ 定量产生确定浓度的 OH, HO₂ 自由基和 O₃. 开展了臭氧浓度及廓线分布因子 P 和氧气吸收截面等影响因素的准确测量, 降低该标定方法的不确定度. 进一步构建便携式标定装置, 建立应用于实际外场标定的 OH 自由基浓度快速获取方法. 开展基于激光诱导荧光技术 OH 自由基 (LIF-OH) 探测系统的准确标定测试, 准确产生 3×10^8 — 2.8×10^9 cm⁻³ 浓度的 OH 自由基, LIF-OH 探测系统的荧光信号与自由基浓度具有非常好的相关性. 在综合外场观测 (STORM) 的应用中该标定装置的不确定度为 13.0%, 具有良好的稳定性和准确性, 可以用于复杂外场环境下 LIF-OH 系统的快速标定.

关键词: OH 自由基, 同步光解, 臭氧分布系数

PACS: 07.88.+y, 07.60.-j

DOI: 10.7498/aps.69.20200153

1 引言

近年来随着我国大气环境治理力度的加大, 一次排放和 PM_{2.5} 得到了改善, 但是二次反应产物成为颗粒物生成的主要贡献因素^[1,2], 臭氧污染呈现越来越严重的趋势, 然而二次反应机理并没有被完全的认知. 其中 OH 自由基作为大气中重要的氧化剂^[3,4], 控制大气中绝大多数痕量气体 (例如 CO, VOCs, SO₂, NO_x 等) 去除过程, 这些反应大部分转化为过氧化氢自由基 (HO₂) 和有机过氧自由基

(RO₂), 同时在氮氧化物 (NO) 存在下, 快速反应生成 OH 自由基, 形成自由基快速循环的大气氧化机理^[5,6]. 这是引发臭氧污染和大气光化学烟雾的主要诱因, 对局地 and 区域空气质量、全球气候变化起到了重要作用. 因此, 准确测量对流层 OH 自由基的浓度是厘清我国二次污染形成机理的关键.

由于 OH 自由基具有高活性、寿命短、浓度低 (约 10⁶ molecules/cm³) 等特点, 自 20 世纪 70 年代 Levy 第一次指出 OH 自由基对流层化学的潜在作用之后, 对于对流层中自由基浓度的准确测定方法的研究已经探索了三十多年^[5]. 目前, 对流层

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFC0209401)、国家自然科学基金 (批准号: U19A2044, 91644107, 61575206, 61805257) 和中国科学院合肥研究院院长基金 (批准号: YZJJ2018QN6) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

OH 自由基的探测技术主要有差分吸收光谱法 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS)^[7]、化学离子化质谱法 (chemical ionization mass spectroscopy, CIMS)^[8]、气体扩张激光诱导荧光法 (laser-induced Fluorescence, LIF)^[9]。虽然 DOAS 是绝对测量技术, 但由于其探测限仅有 10^6 molecules/cm³, 目前该技术仅应用于烟雾箱内 OH 自由基研究。CIMS 技术和 LIF 技术都是绝对测量技术, 都需要标定获得系统灵敏度; 其中 LIF 技术具有灵敏度高、外场干扰小、探测低等特点成为最广泛应用的 OH 自由基外场测量技术^[10,11]。近 20 年的外场观测研究发现, LIF 系统观测的 OH 自由基与模型模拟的结果在部分条件下存在较大的差异^[12-14]。这种差异一部分是由于模型的化学反应机制不完善的原因, 另一部分也是因为 LIF 系统测量的不准确性造成的。由于 OH 自由基低寿命、高反应活性的特点, 建立准确 OH 自由基标定方法是决定 LIF 方法外场条件下能否准确测量的前提和关键^[15]。2015 年召开的 HO_x-workshop^[16] 讨论的结果表明, 建立统一的、稳定的 HO_x (OH, HO₂) 自由基标定装置, 将 LIF 仪器的标定误差降低至 10% 是解决 HO_x 自由基准确测量的一个重要问题。

目前 LIF 系统常用的定标方法有以下两种: 1) 烯烃和臭氧反应产生 OH 自由基^[17,18], 通过稳态模型计算 OH 自由基的浓度。由于气相烯烃臭氧氧化反应机理还存在不确定性, 且臭氧-烯烃标定系统中 OH 生成的时间尺度较短, 标定系统中实际生成的 OH 可能小于实验中测得的总 OH 产率, 而引入系统误差, OH 自由基的浓度不确定性大约在 $\pm 43\%$ 。2) 同步光解 H₂O 和 O₂ 法^[19], 使用 185 nm 光解 H₂O 和 O₂ 产生稳定浓度的 OH 自由基和 HO₂ 自由基, 可同步应用于 OH 和 HO₂ 自由基外场标定。由于在臭氧的测量、层流条件下臭氧浓度分布系数、氧气吸收截面等方面的误差, 同步光解 H₂O 和 O₂ 的标定装置标定的不确定度也比较大, 约 20%—30%。进一步提升标定的准确性是确保 OH 自由基准确测量的关键因素。

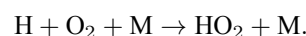
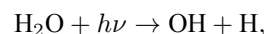
因此, 本文设计并搭建了一套适用于外场便携式标定的基于同步光解的 OH 自由基标定装置, 并开展了降低标定装置不确定度的影响因素研究: 重新测量对应该标定装置的氧气在 185 nm 处的吸收截面、搭建了基于腔衰荡光谱的高精度臭氧测量仪 O₃-CRDS、准确定量流动管中臭氧浓度分布因

子 P 、便携标定装置的自由基浓度快速获取等。使用改进后的标定装置产生 3×10^8 — 2.8×10^9 cm⁻³ 浓度的 OH 自由基, 经 LIF-OH 系统测试, 荧光计数与自由基浓度具有良好的相关性, 并在外场条件下对 LIF-OH 装置进行多次标定实验。

2 实验原理

2.1 同步光解 H₂O 和 O₂ 法原理

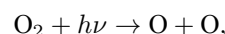
该方法是在常温常压下向反应流动管中以一定的流速通入具有一定水汽浓度的合成空气, 气体中的水分子在 185 nm 光的照射下分解产生 OH 自由基和氢原子, 氢原子又会快速与氧分子反应生成 HO₂ 自由基^[20], 化学反应方程式如下:



自由基的生成速率可以通过将水蒸气的浓度 [H₂O], 水在 185 nm 处的吸收截面 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$, OH 和 HO₂ 的量子产率 Φ_{HO_x} , 以及 185 nm 的光通量 $I_{185 \text{ nm}}$ (cm⁻²·s⁻¹) 代入 (1) 式得到:

$$\left(\frac{d[\text{OH}]}{dt}\right)_{\text{production}} = \left(\frac{d[\text{HO}_2]}{dt}\right)_{\text{production}} = [\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \Phi_{\text{HO}_x} I_{185 \text{ nm}}. \quad (1)$$

同时, 在 185 nm 的光照射下, 氧分子也会被光解产生两个基态的氧原子。在常压下, 氧原子与混合气体中的氧分子反应生成臭氧分子。



臭氧生成速率则由氧气浓度 [O₂], 氧气吸收截面 σ_{O_2} , 臭氧的量子产率 Φ_{O_3} , 代入 (2) 式给出:

$$\left(\frac{d[\text{O}_3]}{dt}\right)_{\text{production}} = [\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2} \Phi_{\text{O}_3} I_{185 \text{ nm}}. \quad (2)$$

对 (1) 式和 (2) 式积分推导出采样气体中 OH, HO₂, O₃ 的浓度关系式:

$$[\text{OH}] = [\text{HO}_2] = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{O}_2}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]} \cdot [\text{O}_3]. \quad (3)$$

OH 自由基浓度可由气体中的臭氧浓度 [O₃], 水汽浓度 [H₂O]、氧气浓度 [O₂]、水汽吸收截面 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ 、氧气 σ_{O_2} 吸收截面计算得到。

2.2 层流模式

流动管内气流状态受管内直径、气体流速等条

件的约束. 只有当流动管内的雷诺数 Re 在 1000—2000 范围内时, 气流建立的层流分布, 流动管内气体流速呈现中心较快、边缘较慢的特点. 由于氧气分子接收的光通量不同, 臭氧浓度沿流动管径向存在一个浓度梯度分布: 中心处臭氧浓度低, 边缘处的臭氧浓度高, 且臭氧浓度比值参数 P 的理论值约为 2^[21]. 当流动管内的雷诺数 $Re > 5000$ 时, 气流呈现的湍流状态, 流动管内产生的 OH 自由基浓度均一, 但是管内壁损耗较大.

本文采用无壁损失的层流模式, 如图 1 所示, 雷诺数计算 $Re = \rho vL/\mu \approx 1805$ (空气密度 $\rho = 1.293 \text{ kg/m}^3$, 空气黏度系数 $\mu = 17.9 \times 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 特征长度 $L = 1.7 \text{ cm}$). 臭氧浓度分布因子 P 等于流动管中心采样处臭氧浓度 $[\text{O}_3]_{\text{center}}$ 和剩余气体中臭氧浓度 $[\text{O}_3]_{\text{excess}}$ 的比值, 如 (4) 式所示:

$$P = [\text{O}_3]_{\text{excess}}/[\text{O}_3]_{\text{center}} \quad (4)$$

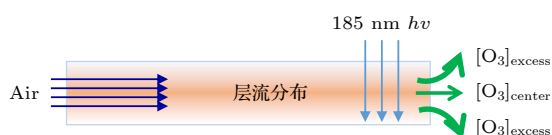


图 1 流动管层流分布示意图

Fig. 1. Schematic diagram of laminar distribution in the flow tube.

由于 LIF-OH 系统仅从流动管中心部分采样, 标定气体中 OH 自由基浓度通过水汽浓度 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、臭氧浓度 $[\text{O}_3]$ 、氧气浓度 $[\text{O}_2]$ 、臭氧浓度分布因子 P 、水汽吸收截面 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ 、氧气吸收截面 σ_{O_2} 计算得到, 如 (5) 式所示:

$$\begin{aligned} [\text{OH}]_{\text{center}} &= [\text{HO}_2]_{\text{center}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}] \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{O}_2] \sigma_{\text{O}_2}} [\text{O}_3]_{\text{center}} \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot \sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{O}_2] \cdot \sigma_{\text{O}_2}} \cdot \frac{[\text{O}_3]_{\text{excess}}}{P} \end{aligned} \quad (5)$$

3 标定装置

基于同步光解 H_2O 和 O_2 法的自由基标定装置如图 2 所示, 主要是由紫外高透反应流动管 (JGS1 材料)、臭氧型低压笔形汞灯光源、深紫外透镜组、185 nm 窄带滤光片、侧窗式光电倍增管 PMT、高精度温湿度计、质量流量计 MFC、PFA 管等构成. 汞灯发出的光线经过光阑和紫外高透的透镜以平行光的方式垂直于反应流动管的

方向入射, 经窄带滤波片滤除 185 nm 波段以外的光, 与反应流动管重叠的区域即为光解区域. 透射的 185 nm 光通过另外一片紫外透镜汇聚到光电倍增管上测量光强. 为调节平行光入射到光解区域的强度, 在光解区域之前, 添加一个光强吸收池. 基于 N_2O 对 185 nm 的光的线性吸收效应, 向光强吸收池中通入不同浓度的 N_2O , 改变入射光强. 同时向除光强吸收池和反应流动管以外的光路中通入高纯氮气, 吹走光路中存在的氧气等吸收性气体.

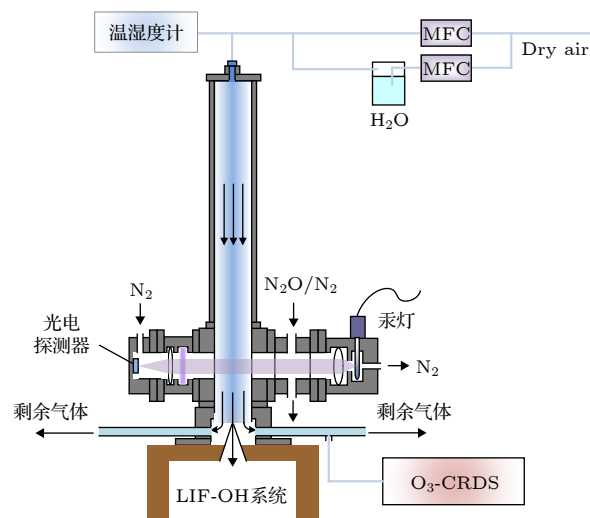


图 2 同步光解 H_2O 和 O_2 装置示意图

Fig. 2. System diagram of synchronous photolysis of H_2O and O_2 .

使用两个质量流量计 (控制精度达到 $\pm 0.35\%$ F.S. (full scale)) 控制通入到反应流动管中的合成空气的流速. 一路合成空气经过加湿器 (使用冒泡法向空气中加入水汽) 与另外一路合成空气混合, 通过调节经过加湿器的气体流量改变合成空气中的水汽浓度. 合成空气中的水汽浓度采用高精度温湿度计测量 (精度: $\pm 0.8\%$ rh (relative humidity), $\pm 0.1 \text{ K}$), 通过相对湿度计算得到合成气体中水汽浓度. 为进一步降低水汽浓度测量的误差, 使用 911-0016 ammonia (NH_3 , H_2O) analyzer (精度: $\pm 100 \text{ ppm}$ ($1 \text{ ppm} = 0.804 \text{ mg/m}^3$, H_2O , 标准状况), 1σ) 对该温湿度计进行校准.

为避免 OH 自由基可能存在的壁碰撞损耗, 具有一定水汽浓度的合成气体总流速设置为 20 L/min , 在流动管中内气体建立层流状态分布, OH 自由基、 HO_2 自由基以及 O_3 在光解区域定量

产生. 考虑到 OH 和 HO₂ 自由基高活性的特点, 合理地设置光解区域到 LIF-OH 系统采样口的距离, OH 和 HO₂ 自由基从产生到被采样时间缩短至 16 ms 以内, 把 OH 自由基和 HO₂ 自由基化学反应的损耗降至最小.

由 (5) 式可知, 臭氧浓度、P 值、水汽浓度、氧气浓度、水汽吸收截面、氧气吸收截面构成 OH 自由基标定装置不确定度的全部来源. 其中, 臭氧浓度、P 值和氧气吸收截面的测量不确定度较大, 成为影响标定装置不确定度的主要因素, 且臭氧测量仪体积较大不方便外场条件下的快速标定. 为此本文将从以上几方面对搭建的 OH 自由基标定装置的准确性和外场标定便携式系统展开讨论.

4 实验结果与讨论

4.1 氧气 185 nm 的吸收截面

LIF 系统的标定装置使用的 185 nm 光处于氧气的 Schumann-Rung 波段^[22], 其吸收特性呈现出非线性的特点. 有效的氧气吸收截面与氧气的柱浓度相关, 不同研究组测量得到的氧气吸收截面也存在高达 60% 的差异^[23,24]. 在氧气柱浓度恒定的条件下, 不同汞灯的辐射谱线也存在差异. 直接引用文献中的氧气 185 nm 吸收截面给 OH 自由基标定装置引入较大的误差. 针对搭建的 OH 自由基标定装置, 本文采用 Beer-Lambert 吸收定律测量^[25], 在氧气柱浓度为 $9.59 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ (氧气含量 21%) 时得到氧气吸收截面为 $(1.25 \pm 0.08) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

4.2 臭氧准确测量

由于实际标定中采用的臭氧浓度较低, 仅有 0.3—1 ppb (1 ppb = 2.143 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, O₃, 标准状况), 商用的臭氧分析仪 49i 的探测限为 ± 0.5 ppb, 且存在零漂等干扰因素, 无法满足精确测量的需要. 为此在实验室需要搭建一套基于腔衰荡光谱技术^[26] 的高精度臭氧测量仪 O₃-CRDS, 仪器示意图如图 3 所示.

使用过量的 NO 标气与采样气体中的臭氧在长达 1 m 的 PFA 管中充分反应生成 NO₂, 通过测量 NO₂ 浓度间接获得 O₃ 的浓度. 该臭氧测量仪采用中心波长为 406.02 nm, 线宽为 0.5 nm 的蓝色二极管激光器作为光源, 通过 2 kHz 的调制频率产生占空比为 50% 的脉冲激光, 经过光隔离器耦合

进入两端装有高反镜的腔中. 将含有 NO₂ 的标气采集到腔内, 激光束在两个高反镜中来回反射, 经过几千米光程的吸收, 小部分的光从后腔镜中透射出来. 对呈指数衰减的透射光强进行拟合获得激光在高反腔内的衰荡时间 τ , 则待测气体的浓度由公式 $[\text{NO}_2] = \frac{RL}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$ 计算得到. 由于反应使用 NO 浓度高达 1 ppm, 而待测臭氧浓度仅有 1 ppb, O₃ 向 NO₂ 的转化效率高达 98%, 则仪器测量的 NO₂ 浓度基本可以看作 O₃ 的浓度. 向臭氧测量仪仅通入零空气, 背景测量的时间序列如图 4(a) 所示, 计算了臭氧浓度测量的 Allan 方差, 如图 4(b) 所示. 最佳检测性能的最佳平均时间 30 s, 1 σ 检测

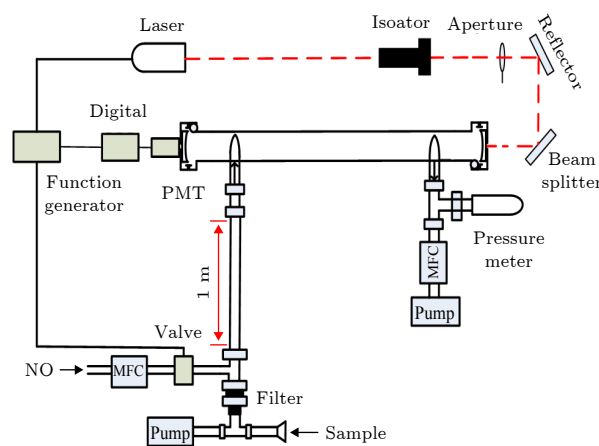


图 3 O₃-CRDS 示意图

Fig. 3. Schematic diagram of O₃-CRDS.

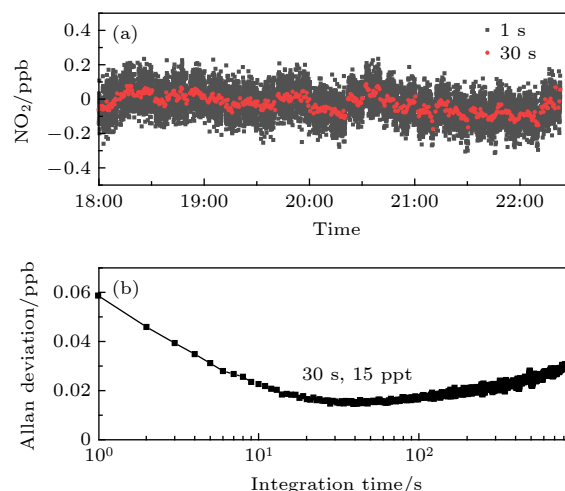


图 4 (a) 当仪器只采样零空气时, 黑点代表 1 s 平均的数据, 红点代表 30 s 的平均数据; (b) 臭氧浓度的 Allan 方差

Fig. 4. (a) When the instrument only samples zero air, the black point represents the average data of 1 s, and the red point represents the average data of 30 s; (b) Allan variance of ozone concentration.

限为 15 ppt (1 ppt = 2.054 ng/m³, NO₂, 标准状况), 可以满足标定装置中低浓度臭氧的测量需要.

4.3 臭氧浓度分布因子 P 的测量

为准确测量层流条件下臭氧浓度分布因子 P , 采用较高的汞灯光强, 产生高达 10 ppb 左右的臭氧浓度. 由于基于 LIF 技术的 OH 自由基探测系统存在两种口径的采样喷嘴 0.4 和 1.0 mm (分别对应 1.1 和 8.4 L/min 的采样流速), 实验分别测量了两种采样条件下臭氧浓度分布因子 P . 测量时分别在流动管中心处和贴近管壁处设置两处臭氧采样口, 中心处模拟 LIF-OH 系统采样, 测量结果如图 5 所示. 从实验数据可得, 在 1.1 L/min 的采样气流下, 臭氧浓度在中心处与边缘处的比值为 1.90 左右; 8.4 L/min 的采样流速下, 臭氧浓度比在中心处与边缘处的比值在 1.69 左右. 实验结果表明虽然同一个标定系统, 臭氧浓度分布一致, 但由于不同的采样流速, 获得的表观 P 将会有不同. 本实验室测量大气 OH 自由基的探测系统采用的是 0.4 mm 采样喷嘴, 采用本标定装置定标时的表观臭氧浓度分布因子 $P = 1.90$.

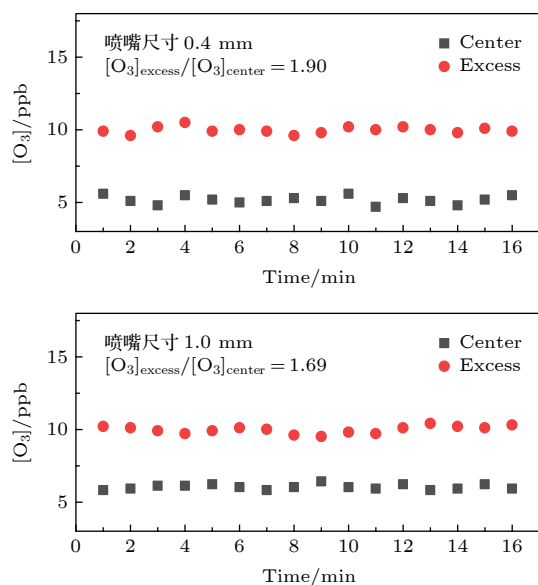


图 5 臭氧浓度分布因子 P 测量结果

Fig. 5. Measurement results of ozone concentration distribution factor P .

4.4 便携标定装置的自由基浓度快速获取

为方便复杂外场条件下对 LIF-OH 系统进行快速准确的标定, 对 OH 自由基标定装置进行便携式改进. 因为臭氧浓度与 185 nm 光强线性相关,

如 (2) 式所示, 本文采用检测 185 nm 光强的方式代替臭氧浓度的直接测量. 基于 N₂O 对 185 nm 光线性吸收的特点, 调谐通入光强吸收池中 N₂O 的浓度, 获得随 N₂O 浓度变化的透射光强曲线. 如图 6(a) 所示, 185 nm 光强的对数与 N₂O 浓度呈线性相关, 相关性 R^2 达到 0.99, 光电倍增管对 185 nm 的光强是线性响应的.

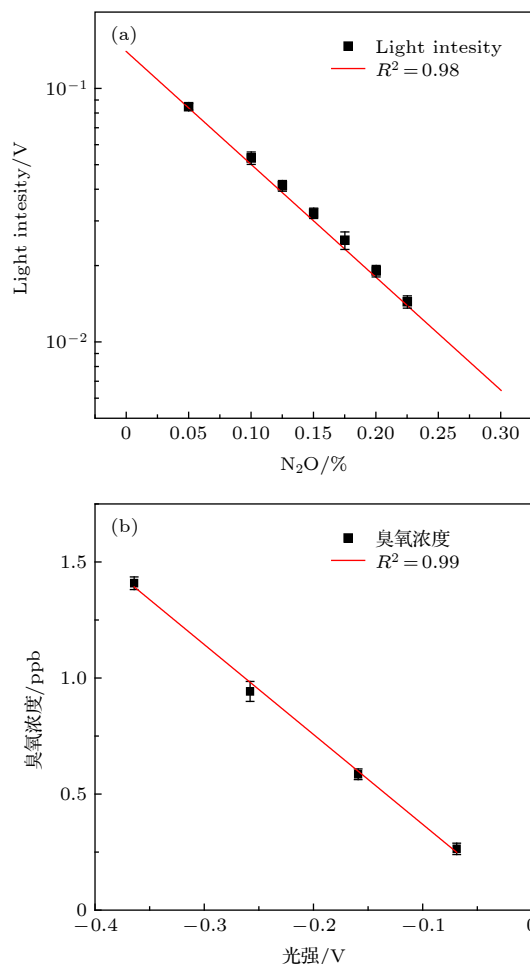


图 6 (a) 汞灯光强随 N₂O 浓度变化; (b) 光强与臭氧浓度的关系

Fig. 6. (a) Light intensity at 185 nm as a function of N₂O concentration; (b) relationship between light intensity and ozone concentration.

调节入射光的强度, 流动管中心处约 1 L 的气流被采样用于 LIF-OH 系统标定, 剩余的气体部分被用于臭氧浓度测量, 同步测量出射的 185 nm 光强, 建立臭氧与光强对应关系, 如图 6(b) 所示. 在通入到反应流动管内的合空总气流恒定和氧气含量恒定的情况下, 臭氧与 185 nm 光强存在一个线性的对应关系. 本文假定光电倍增管存在一个臭氧灵敏度因子 Q_{185} , 如 (6) 式, 表征该标定装置在特定

条件下 185 nm 光强的臭氧产生效率, 则便携式改进后的 OH 和 HO₂ 自由基浓度计算公式又可以表示为 (7) 式所示, 复杂外场条件下 OH 自由基标定装置浓度即可通过汞灯 185 nm 光强、水汽浓度计算得到:

$$Q_v = [\text{O}_3]_{\text{excess}}/I'_{185\text{nm}}, \quad (6)$$

$$[\text{OH}] = [\text{HO}_2] = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{O}_2}} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]} \cdot \frac{Q_v}{P} \cdot I_{185\text{nm}}. \quad (7)$$

4.5 开展 LIF-OH 系统标定测试

使用建立的同步光解 H₂O 和 O₂ 的 OH 自由基标定装置校准 LIF-OH 系统. 在接近大气水汽浓度的条件下对系统进行标定, 水汽浓度调节范围 8000—15000 ppm, 调节汞灯光强使得臭氧浓度维持在 0.5 ppb 左右, 产生 OH 自由基浓度为 3 × 10⁸—2.8 × 10⁹ cm⁻³. 将 LIF-OH 系统测量修正后的荧光计数与理论值进行线性拟合, 如图 7 所示, 拟合相关性大于 99%, 荧光计数与标定装置产生的 OH 自由基浓度具有良好的相关性. 标定装置可以准确地调谐 OH 自由基浓度, LIF-OH 系统的标定灵敏度为 1.04 × 10⁻⁸ cps·(cm⁻³)⁻¹·mW⁻¹.

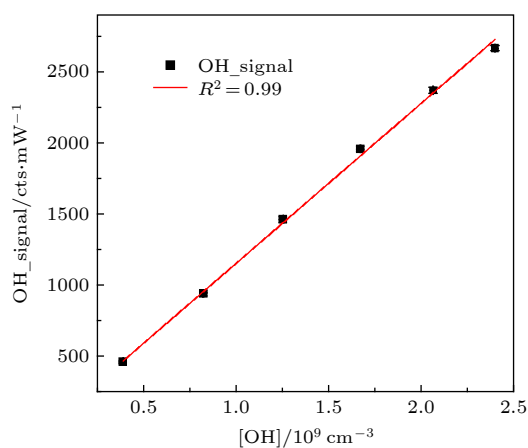


图 7 标定装置产生的 OH 自由基浓度对应 LIF-OH 系统荧光计数

Fig. 7. Concentration of OH radicals produced by the calibration device corresponds to the fluorescence count of LIF-OH system.

4.6 OH 自由基标定装置不确定度分析

使用 OH 自由基标定装置开展标定时, LIF-OH 系统仅从流动管中心采样, 层流状态下流动管中心处没有自由基壁损失. 且标定时气流从光解区

域传输到 LIF-OH 系统采样口仅需要 16 ms, 在自由基浓度不高的情况下, 化学反应带来的 OH 自由基损失基本可以忽略不计, 即 OH 自由基的产生和测量均是原位的, 标定装置的误差仅来自于氧气吸收截面、臭氧浓度和水汽测量的误差.

本标定装置的氧气吸收截面 σ_{O_2} 的实际测量值为 $(1.25 \pm 0.08) \times 10^{-20}$ cm² (该氧气吸收截面在均一的氧气柱浓度条件下测量), 不确定度来自于汞灯 185 nm 的光强和光程测量, 计算得到的氧气吸收截面不确定度为 7.0%.

为精确测量臭氧浓度, 搭建的 O₃-CRDS 高精度臭氧分析仪可以实现 15 ppt (30 s, 1 σ) 的探测限. 在测量层流状态下臭氧浓度分布因子 P 时, 臭氧浓度 $[\text{O}_3]_{\text{center}}$ 和 $[\text{O}_3]_{\text{excess}}$ 高达 5—10 ppb, 臭氧测量的误差基本忽略不计. 1.1 L/min 的采样流速下的 P 值 ($P = 1.9$) 更接近理论值 2, 流动管内气流为层流状态. 在气流流速和光路不变的情况下, P 值也是恒定不变的. 然而, 测量臭氧时在流动管内采样会对流动管内气流产生一定的扰动, 导致臭氧测量值存在一定程度的波动, 进而影响 P 值的不确定度. 从测量结果得到臭氧浓度分布因子 P 的不确定度约为 6.0%.

为简化外场条件下标定装置的臭氧浓度测量, 本文为侧窗式光电倍增管假定了一个臭氧灵敏度因子 Q_v . 在当前光路不变的情况下, Q_v 仅与流动管内气体总流速和器件老化相关. 本文测定了在 20 L/min 总流速的臭氧灵敏度因子 Q_v , 即边缘处的臭氧浓度 $[\text{O}_3]_{\text{excess}}$ 与 185 nm 的光强 I' 的函数关系; 光强 I' 探测的不确定度小于 1%, 图 6(b) 中线形拟合的结果表明, Q_v 的测量不确定度为 2.9%.

水汽吸收截面在 185 nm 附近是线性吸收的, 与汞灯特性和水汽柱浓度无关^[27], 为此直接引用 Bloss 等^[19] 在 2004 年的文章中给出的水汽截面 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = (7.1 \pm 0.2) \times 10^{-20}$ cm², 水汽吸收截面误差约为 3%.

为获得准确的水汽浓度, 使用 ammonia (NH₃, H₂O) analyzer 校准高精度温湿度探头的系统误差. 在 8000 ppm 的水汽和常温下, 使用 NH₃ 分析仪测量的水汽浓度的不确定性为 1%, 温湿度探头测量的不确定度为 2%, 校准后温湿度探头绝对水汽浓度测量合成误差 2%.

标定装置使用的氧气含量与大气中氧气含量相同,是特种气体公司根据国家标准制定的,其不确定度可以忽略不计.本文基于高精度的臭氧分析仪保证了低浓度臭氧测量的准确性,降低了同步光解法 OH 自由基浓度的计算误差;在保证 O₃ 准确测量的基础上,减小汞灯光解光强,满足在大气相对湿度的条件下获得低的自由基浓度 (10⁸—10⁹ cm⁻³);进一步将流动管的光解区域与 LIF-OH 采样处的传输时间缩短至 16 ms 以内,使流动管内自由基的碰撞损耗基本可以忽略不计.该 OH 自由基标定装置各参量的不确定度如表 1 所列,由标定装置的误差传递公式计算可得,OH 自由基源的不确定度约为 10.4%.

表 1 OH 自由基标定装置不确定度

Table 1. Uncertainty of OH radical calibration source.

误差源	不确定度	来源
臭氧分布系数 P	6.0%	测量
臭氧灵敏度 Q_0	2.9%	测量
PD 光强 I'	1.0%	测量
水汽浓度 [H ₂ O]	2.0%	测量
氧气吸收截面 σ_{O_2}	7.0%	测量
水汽吸收截面 σ_{H_2O}	3.0%	引用
标定装置产生 OH 自由基误差	10.4%	计算

4.7 外场标定应用

将搭建的 OH 自由基标定装置应用于 2018 年深圳秋季外场观测 (STORM) 中对 LIF-OH 系统进行标定. 标定前通入高纯氮气吹扫光路中的吸收气体,汞灯预热半小时,待 185 nm 光强稳定 (< 1%) 之后通入合成空气. 由于气路中可能存在管壁水汽凝结的问题,设置水汽的浓度不能高于当地环境大气的露点温度. 每次切换水汽浓度后待气流稳定 1—2 min 后再进行标定. 将得到的 185 nm 光强 $I_{185\text{ nm}}$ 、水汽浓度 [H₂O] 代入到基于 matlab 编程环境的程序中,反演 LIF-OH 仪器的 OH 自由基探测灵敏度及标定偏差. 在为期一个多月的外场观测期间多次对 LIF-OH 系统进行标定,结果见图 8. 系统灵敏度均值为 9.2×10^{-8} cps·(cm⁻³)⁻¹·mW⁻¹. 由基浓度不确定度 10.4%,得到外场条件下该标定装置对 LIF-OH 系统的标定最大不确定度为 13.0%. 该标定装置可以应用于外场 LIF-OH 系统的准确标定,具有良好稳定性.

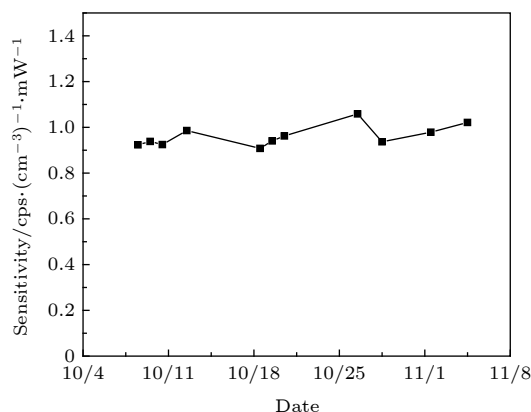


图 8 使用 OH 自由基标定装置外场标定 LIF-OH 系统的结果

Fig. 8. Calibration results of LIF-OH instrument by OH radical calibration source under field conditions.

5 总结

介绍了一种基于同步光解 H₂O 和 O₂ 方法的 OH 自由基便携式标定方法,汞灯的 185 nm 线辐射处于层流状态下的具有一定水汽浓度的合成空气,光解水汽和 O₂ 产生 OH, HO₂ 自由基和 O₃. 本文准确测量了臭氧浓度及廓线分布因子 P 、准确测量该标定装置的氧气吸收截面,降低该标定方法的不确定度. 建立臭氧浓度和光强的对应关系,对该标定装置进行便携化改进. 通过改变流动管内水汽的浓度,产生了 3×10^8 — 2.8×10^9 cm⁻³ 浓度的 OH 自由基. 将该装置应用于标定基于激光诱导荧光测量技术 (LIF) 的大气 OH 自由基系统,荧光信号与自由基浓度具有良好的相关性. 将搭建的 OH 自由基标定装置应用于 2018 年深圳秋季外场观测 (STORM) 中对 LIF-OH 系统进行标定,标定不确定度仅为 13.0%. 标定结果表明该标定装置较好的稳定性和准确度.

参考文献

- [1] Guo S, Hu M, Zamora M L, Peng J F, Shang D J, Zheng J, Du Z F, Wu Z, Shao M, Zeng L M, Molina M J, Zhang R Y 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 17373
- [2] Huang R J, Zhang Y L, Bozzetti C, Ho K F, Cao J J, Han Y M, Daellenbach K R, Slowik J G, Platt S M, Canonaco F, Zotter P, Wolf R, Pieber S M, Bruns E A, Crippa M, Ciarelli G, Piazzalunga A, Schwikowski M, Abbaszade G, Schnelle-Kreis J, Zimmermann R, An Z S, Szidat S, Baltensperger U, El Haddad I, Prevot A S H 2014 *Nature* **514** 218
- [3] Ehhalt D H 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 5401
- [4] Jaegle L, Jacob D J, Brune W H, Faloon I, Tan D, Heikes B G, Kondo Y, Sachse G W, Anderson B, Gregory G L, Singh

- H B, Pueschel R, Ferry G, Blake D R, Shetter R E 2000 *J. Geophys. Res. Atmos.* **105** 3877
- [5] Lu K D, Zhang Y H 2010 *Prog. Chem.* **22** 500 (in Chinese) [陆克定, 张远航 2010 *化学进展* **22** 500]
- [6] Hofzumahaus A, Rohrer F, Lu K D, Bohn B, Brauers T, Chang C, Fuchs H, Holland F, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou S R, Shao M, Zeng L M, Wahner A, Zhang Y H 2009 *Science* **324** 1702
- [7] Brauers T, Aschmutat U, Brandenburger U, Dorn H P, Hausmann M, Heßling M, Hofzumahaus A, Holland F, Plass-Dülmer C, Ehhalt D H 1996 *Geophys. Res. Lett.* **23** 2545
- [8] Mauldin R L, Cantrell C A, Zondlo M, Kosciuch E, Eisele F L, Chen G, Davis D, Weber R, Crawford J, Blake D, Bandy A, Thornton D 2003 *J. Geophys. Res. Atmos.* **108** 8796
- [9] Thomas L A G, Hard M 1995 *Atmos. Sci.* **52** 3354
- [10] Stone D, Whalley L K, Heard D E 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 6348
- [11] Novelli A, Hens K, Ernest C T, Kubistin D, Regelin E, Elste T, Plass-Duelmer C, Martinez M, Lelieveld J, Harder H 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 3413
- [12] Lu K D, Hofzumahaus A, Holland F, Bohn B, Brauers T, Fuchs H, Hu M, Haeseler R, Kita K, Kondo Y, Li X, Lou S R, Oebel A, Shao M, Zeng L M, Wahner A, Zhu T, Zhang Y H, Rohrer F 2013 *Atmos. Chem. Phys.* **13** 1057
- [13] Ren X R, Olson J R, Crawford J H, Brune W H, Mao J Q, Long R B, Chen Z, Chen G, Avery M A, Sachse G W, Barrick J D, Diskin G S, Huey L G, Fried A, Cohen R C, Heikes B, Wennberg P O, Singh H B, Blake D R, Shetter R E 2008 *J. Geophys. Res. Atmos.* **113** D05310
- [14] Whalley L K, Edwards P M, Furneaux K L, Goddard A, Ingham T, Evans M J, Stone D, Hopkins J R, Jones C E, Karumakaran A, Lee J D, Lewis A C, Monks P S, Moller S J, Heard D E 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 7223
- [15] Faloon I C, Tan D, Leshner R L, Hazen N L, Frame C L, Simpas J B, Harder H, Martinez M, Di Carlo P, Ren X R, Brune W H 2004 *J. Atmos. Chem.* **47** 139
- [16] Hofzumahaus A, Heard D E 2016 *Assessment of Local HOx and ROx Measurement Techniques: Achievements, Challenges, and Future Directions - Outcome From the International HOx Workshop 2015 endorsed by IGAC* Forschungszentrum Juelich, Germany, March 23–25, 2015, p1
- [17] Hard T M, George L A, O'Brien R J 2002 *Environ. Sci. Technol.* **36** 1783
- [18] Dusanter D V S, Stevens P S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 321
- [19] 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
- [20] Schultz M, Heitlinger M, Mihelcic D, Volz-Thomas A 1995 *J. Geophys. Res.* **100** 18811
- [21] Kanaya Y, Sadanaga Y, Hirokawa J, Kajii Y, Akimoto H 2001 *J. Atmos. Chem.* **38** 73
- [22] Kono M, Lewis B R, Baldwin K G H, Gibson S T 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 10924
- [23] Lanzendorf E J, Hanisco T F, Donahue N M, Wennberg P O 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 3037
- [24] Creasey D J, Heard D E, Lee J D 2000 *Geophys. Res. Lett.* **27** 1651
- [25] Hofzumahaus A, Brauers T, Aschmutat U, Brandenburger U, Dorn H P, Hausmann M, Heßling M, Holland F, Plass-Dülmer C, Sedlacek M, Weber M, Ehhalt D H 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 3039
- [26] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, Chen H, Liu X Y, Liang S X, Wang D, Wang F Y, Wang Y H, Lin C, Liu J G, Liu W Q 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 3223
- [27] Cantrell C A, Zimmer A, Tyndall G S 1997 *Geophys. Res. Lett.* **24** 2687

Calibration source for OH radical based on synchronous photolysis*

Wang Feng-Yang¹⁾²⁾ Hu Ren-Zhi^{1)†} Xie Pin-Hua^{1)2)3)4)‡} Wang Yi-Hui¹⁾²⁾
Chen Hao⁵⁾ Zhang Guo-Xian¹⁾²⁾ Liu Wen-Qing¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

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

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, 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) (*College of Mechanical Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China*)

(Received 21 January 2020; revised manuscript received 11 February 2020)

Abstract

OH radical is the most important oxidant in the atmosphere, and controls the tropospheric concentration of tropospheric trace gases such as CO, SO₂, NO₂, CH₄ and other volatile organic compounds. Accurate measurement of the concentration of OH radical in troposphere is the key to clarifying the formation mechanism of secondary pollution in China. The laser-induced fluorescence (LIF) technique is widely used in tropospheric OH radical field observation due to its high sensitivity, high selectivity, and small interference. However, the LIF technique is not an absolute measurement technology. In recent years, OH radical measurements and simulations in many field observations show that the improvement of accuracy of calibration is a way to reduce the differences. Currently, the common calibration methods are ozone-alkene method and water photolysis method. Further improving the accuracy of calibration is a key factor to ensure the accurate measurement of OH radicals.

In this paper, a portable calibration method of OH radicals based on simultaneous photolysis is introduced. The synthetic air with a certain water vapor concentration is irradiated in laminar flow by 185 nm light of mercury lamp, and the photolysis of water vapor and O₂ produce OH, HO₂ radicals and O₃. The concentration of OH radicals is calculated by oxygen concentration, water vapor concentration, ozone concentration, oxygen absorption cross section and water vapor absorption cross section. The water vapor is measured by a high-precision temperature and humidity probe, and the systematic error of the probe is corrected by 911-0016 ammonia (NH₃, H₂O) analyzer. As the ozone concentration is only 0.5–1 ppb in the calibration, the commercial ozone analyzer cannot meet the requirement for the measurement. A high-precision ozone analyzer O₃-CRDS based on cavity-ring-down spectroscopy is built to achieve the detection limit of 15 ppt (1 σ). Using the O₃-CRDS analyzer, the concentration distribution coefficient of ozone in laminar flow along the radial direction of the flow tube ($P = 1.9$) is measured. Because the absorption cross section of oxygen at 185 nm is seriously

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFC0209401), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U19A2044, 91644107, 61575206, 61805257), and the President's Fund of Hefei Research Institute of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. YZJJ2018QN6).

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

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

affected by oxygen column concentration and the characteristics of mercury lamp, the oxygen absorption cross section is remeasured based on Lambert's law, which is $\sigma_{\text{O}_2} = (1.25 \pm 0.08) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. The portable calibration device is established by establishing the corresponding relationship between ozone concentration and light intensity. By changing the concentration of water vapor in the flow tube, the OH radicals with concentrations in a range of $3 \times 10^8 - 2.8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ are produced, which are used to calibrate the atmospheric OH radical measurement instrument based on LIF technique. The fluorescence signal has a good correlation with the concentration of OH. The calibration device of OH radical is used to calibrate the LIF system during "a comprehensive study of the ozone formation mechanism in Shenzhen" (STORM) field observation in Autumn 2018. The calibration results under the field condition show that the calibration uncertainty of the calibration device for LIF instrument is 13.0%, which has good stability and accuracy.

Keywords: OH radical, simultaneous photolysis, ozone distribution coefficient

PACS: 07.88.+y, 07.60.-j

DOI: [10.7498/aps.69.20200153](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200153)