

改进的红外辐射-量热法测量 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度*

邓列征, 石文波, 王香丹, 杨何平, 曲利深, 沙国河**

(中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

摘要: 对应用于单重态氧发生器(SOG) $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度测量的红外辐射-量热法从理论和实验两方面进行了改进, 修正了过去忽略 $O_2(^1\Delta)$ 温度变化所造成的系统误差. 此外, 还详细介绍了在短时间工作的 SOG 上进行 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度测量所必须的自动平衡电桥装置, 并通过氧气热容的测量检验了它的可靠性. 最后的误差分析表明, $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度的相对误差为 $\pm 16\%$, 误差主要来源于光度池红外信号、压力和温度的测量.

关键词: 红外辐射-量热法; 单重态氧发生器(SOG); 单重态氧绝对浓度; 氧碘化学激光(COIL)

中图分类号: O644.18 文献标识码: A

Measurement of Absolute $O_2(^1\Delta)$ Concentration

Using Improved Infrared Radiation-Calorimetry Method*

Deng Liezheng, Shi Wenbo, Wang Xiangdan, Yang Heping, Qu Lishen, Sha Guohe**

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

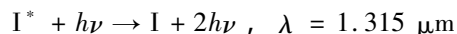
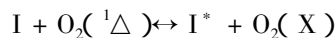
Abstract The absolute $O_2(^1\Delta)$ concentration measurement performed for a singlet oxygen generator(SOG) by using the infrared radiation-calorimetry method is reported with a detailed discussion of its principle and related technique. The influence of $O_2(^1\Delta)$ gas temperature variation is considered and the corresponding correction has been made, which is neglected by the previous researchers and may cause a significant error in the case of measurement for the large $O_2(^1\Delta)$ flowrate. Furthermore, an automatically balanced Wheatstone bridge circuit, which is necessary for $O_2(^1\Delta)$ detection on the SOG of short operation period, is designed and tested by measuring the heat capacity of oxygen. The final error analyses give out a total relative error of $\pm 16\%$ for the $O_2(^1\Delta)$ concentration, which mainly arises from the measurements of infrared radiation, pressure and temperature at the optical cell.

Keywords Infrared radiation-calorimetry method, Singlet oxygen generator(SOG), Absolute concentration of singlet delta oxygen, Chemical oxygen-iodine laser(COIL)

1 引言

氧碘化学激光器(COIL)在军事和工业中有广阔的应用前景. 它是基于如下的近共振传能原理而

实现的^[1]:

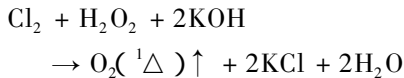


其中, $O_2(^1\Delta)$ 是 COIL 的直接能源, COIL 的输出功

* Project supported by the 973 program (G1999075303), 863 program (2003AA822160) and the Knowledge Innovation Program of the Chinese Academy of Sciences (DICP K2000E4).

** Corresponding author, E-mail: ghsha@diep.ac.cn Received 18 December 2003; in final form 14 April 2004.

率与 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度关系很大。而 $O_2(^1\Delta)$ 是由 Cl_2 与碱性过氧化氢(BHP)在单重态氧发生器(SOG)中反应产生的:



因此, $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度是评价整个 COIL 系统及 SOG 工作性能的重要参数,找到一种简单、准确、快速的测量方法也一直是 COIL 工作者的一个重要目标。目前在 COIL 和 SOG 上获得成功应用的测量方法主要有三种:自发喇曼成像法^[2,3]、吸收光谱法^[4,5]、红外辐射法。比较而言,自发喇曼成像法通过测量 $O_2(^1\Delta)$ 和 $O_2(X)$ 的喇曼光谱强度比获得 $O_2(^1\Delta)$ 浓度,是目前最准确的测量方法;吸收光谱法通过直接测量 $O_2(X)$ 浓度,再根据 Cl_2 利用率的测定数据间接算出 $O_2(^1\Delta)$ 浓度,引入的误差较大。以上这两种方法都需激光器作为额外探测光源,设备比较昂贵、复杂。红外辐射法通过直接探测 $O_2(^1\Delta)$ 1.27 μm 的红外辐射获得 $O_2(^1\Delta)$ 浓度,不需要额外探测光源,具有简单、直接的优点,如精心设计实验装置,获得较准确的结果还是可能的。

应用红外辐射法的关键步骤是标定红外探测系数。设红外探测器的电信号为 S , 则 S 与 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度 $[O_2(^1\Delta)]$ 的关系如下:

$$\begin{aligned} S &= K\eta h\nu \frac{[O_2(^1\Delta)]V}{\tau} \\ &= K[O_2(^1\Delta)] \\ &= K' \frac{P_a}{kT} = K' \frac{P_t X_a}{kT} \end{aligned} \quad (1a)$$

红外探测系数 K' 定义为:

$$K' = \frac{K\eta h\nu V}{\tau} \quad (1b)$$

其中, K 为探测器的响应; η 为探测器探测到的光占探测区域(体积为 V)内总发光的百分数,一旦光学系统的几何位形固定不变, η 将是一个常数,从而 K' 也是一个常数; $h\nu$ 是 1.27 μm 光子的能量; τ 为自发辐射寿命; k 为玻耳兹曼常数; P_a 和 X_a 分别为 $O_2(^1\Delta)$ 的分压和摩尔分数; P_t 和 T 分别为气体的总压和温度。由式(1)可见,只要 K' 已知,则通过测量 S 和 T 就可得出 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度和分压。

K' 值可通过建立一个忽略光度池前后壁和侧壁反射的近似模型算出^[6],但模型的内在系统误差很难估计。大部分情况下 K' 值还是由实验来标定,主要的标定方法有:① 顺磁共振法^[7],测量结果准

确,是早期 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度测量的标准方法,但响应速度慢,仪器复杂、昂贵。② 模拟面光源法^[8],在标定过程中不需要 $O_2(^1\Delta)$,但在标定后的实际测量中需要从主气流引出分支气流,通过测量分支气流的 $O_2(^1\Delta)$ 浓度推算主气流的浓度,因此不能进行原位测量。③ 红外辐射-量热法。最早在 1981 年由 Fisk 等人用来测量 $O_2(^1\Delta)$ 浓度^[9]。1987 年宋雪琴等人用此法证实, K' 值只取决于光学系统的几何位形,而与气体组成、压力、流量等条件无关^[10]。与前两种方法相比,红外辐射-量热法的装置简单、可靠,但此前的作者均未考虑 $O_2(^1\Delta)$ 温度对测量的影响,也没有给出详尽的误差分析,对实验必须的平衡电桥装置也无详细论述。另外,我们在 2002 年建造的小型射流式单重态氧发生器(JSOG)^[11]上进行 $O_2(^1\Delta)$ 浓度测量实验时,发现了 $CuCl_2^*$ 荧光对测量的严重干扰。针对以上这些问题我们作了详细的研究和改进。

2 红外辐射-量热法的原理

$O_2(^1\Delta)$ 可被铂、钴、镍等的金属丝强烈猝灭生成 $O_2(X)$ 并放出巨大的热量($\Delta E = 94.3$ kJ/mol)。如果把金属丝做成量热头并作为惠斯通电桥的一臂置于气路中,当气流中没有 $O_2(^1\Delta)$ 时,流经量热头的电流为 I_0 ;当气流中有 $O_2(^1\Delta)$ 时, $O_2(^1\Delta)$ 在金属丝表面猝灭放出的热使量热头温度升高,阻值增大,电桥就会失去平衡。若减少电流至 I_t 时电桥能重新平衡,则 $O_2(^1\Delta)$ 的猝灭功率 Q 恰好就等于量热头所减少的电功率:

$$Q = (I_0^2 - I_t^2)R_0 \quad (2)$$

其中 R_0 是量热头电阻。假定量热头被推入气路时,紧接量热头后面的 $O_2(^1\Delta)$ 摩尔流量、气体总压、温度和红外探测器信号分别为 F_{a1} 、 P_{a1} 、 T_1 和 S_1 ;从气路中拔出时变为 F_{a2} 、 P_{a2} 、 T_2 和 S_2 , 则:

$$F_{a2} - F_{a1} = Q/\Delta E \quad (3)$$

定义猝灭分量 f 为量热头所猝灭的 $O_2(^1\Delta)$ 流量与猝灭前的流量之比:

$$\begin{aligned} f &= \frac{F_{a2} - F_{a1}}{F_{a2}} \\ &= \frac{F_t X_{a2} - F_t X_{a1}}{F_t X_{a2}} \\ &= 1 - \frac{X_{a1}}{X_{a2}} \end{aligned} \quad (4a)$$

其中 F_t 为气流的总流量。由(1a)和(4a)式可得:

$$f = 1 - \frac{S_1 T_1 P_{i2}}{S_2 T_2 P_{i1}} \quad (4b)$$

由式(3)、(4)便可求出气流中 $O_2(^1\Delta)$ 摩尔流量:

$$F_{a2} = Q/\Delta Ef \quad (5)$$

进而求得 $O_2(^1\Delta)$ 分压:

$$P_{a2} = P_{i2} F_{a2}/F_i \quad (6)$$

将 S_2 、 P_{a2} 、 T_2 值代入(1a)式,就可标定出红外探测系数 K' .

由(2)式可知,准确量热的关键在于使量热头电阻 R_0 在通入 $O_2(^1\Delta)$ 前后保持不变,因此平衡电桥控制电路的作用非常重要.对于我们的 JSOG^[11] 的稳定工作时间很短(1 min 左右),甚至于大功率 COIL 更短(10 s 左右)的情况,采用此前宋雪琴实验^[10] 的手动调节方法来保持 R_0 不变是很困难的.为此,我们首先设计制作了自动平衡电桥电路对 R_0 进行自动控制.

3 自动平衡电桥装置

图1是自动平衡电桥装置电路图.量热头与测

流电阻串联构成惠斯通电桥的一臂,其中量热头的电阻 R_0 在 20℃ 时为 10.05 Ω .按文献[10]仿制:三根并联的铂丝(99.99%)弹簧线圈共折成 18 个来回平行挂在聚四氟乙烯支架上,每根弹簧线圈用长约 2.3 m、粗 0.1 mm 的铂丝以 $\Phi 2.5$ mm 的螺旋绕制.测流电阻 R_C 约为 1 Ω ,用电阻温度系数小的锰铜导线绕成,从它两端的电压降 V_{CD} (0~5 V) 可以测出量热头的电流.电阻 R_1 和 R_2 把电压 V_{BD} (0~50 V) 转换成 V_{FD} (0~5 V). V_{CD} 和 V_{FD} 经电容滤波后分别在 E、F 点被插在计算机主板上的 A/D 卡采集,从而实时记录量热头的电流、电阻和电功率.滑线变阻器 R_x 构成与量热头相邻的另一臂,起调整平衡电流大小的作用. R_x 增大时, R_0 也必须增大以维持电桥平衡,这就需要增大加热电流;反之则减小电流.调压变压器的 $U_x = 0 \sim 220$ V 交流电压经隔离变压器耦合到整流滤波电路后变成可供惠斯通电桥使用的直流电.电源电路为运算放大器提供 ± 12 V 的工作电压.高共模差分运放电路将电桥 A、B 两点的电压差 $V_A - V_B$ 运放成 V_0 , 增加电阻 R_3 与 R_4 的比

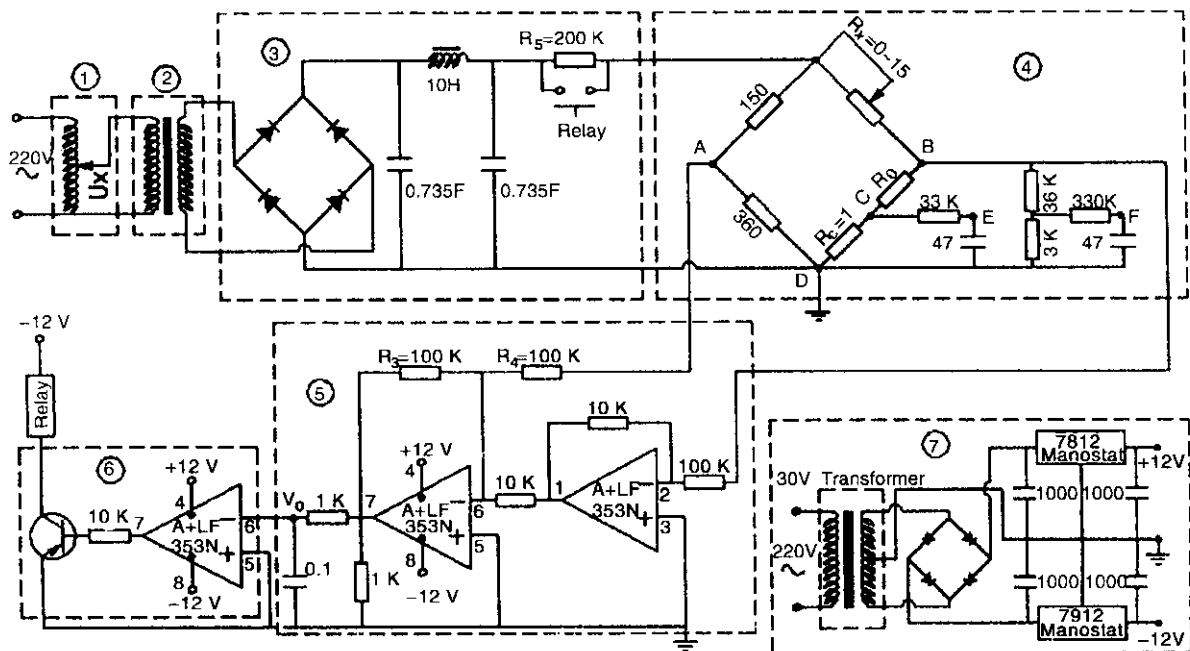


图1 自动平衡电桥装置电路图(如无特殊标注,电阻和电容单位分别为 Ω 和 μF)

- ① 调压变压器;② 隔离变压器;③ 整流滤波电路;④ 惠斯通电桥, R_0 代表量热头电阻, R_C 是测流电阻, R_x 是滑线变阻器;⑤ 高共模差分运放电路;⑥ 比较运算电路;⑦ 电源电路

Fig.1 Circuit diagram of automatically balanced Wheatstone bridge

The unit of resistance and capacitance is Ω and μF respectively if without special notation.

- ① Regulating auto-transformer; ② Isolation transformer; ③ Rectifier filter circuit; ④ Wheatstone bridge, R_0 denotes the resistance of calorimeter, R_C is a resistor for measuring the current and R_x a slide-wire rheostat; ⑤ Differential operational amplifier circuit; ⑥ Comparison operation circuit; ⑦ Power supply circuit.

值可提高运放倍数,进而提高控制电路的反应灵敏度。比较运算电路将 V_0 与 0 相比较,如果 $V_0 > 0$,即 $V_A > V_B$,则运算放大器的 7 管脚输出 -12 V 电压使三极管导通,继电器闭合;反之,则输出 $+12\text{ V}$ 电压使三极管截止,继电器断开,这样量热头电流大小就由继电器的通断时间比决定。电阻 R_5 与继电器并联以确保电路始终处于通路工作状态。

为检验自动平衡电桥装置的可靠性,我们首先用它来测量 $O_2(X)$ 的等压摩尔热容 C_p 。其原理是当流量为 F_X 、温度为 t 的 $O_2(X)$ 流经温度恒定为 t_0 的量热头时将被加热到温度 t_0 ,这时 $O_2(X)$ 获得的补偿功率为:

$$P(t) - P(t_0) = F_X C_p (t_0 - t) \quad (7)$$

其中 $P(t)$ 为 $O_2(X)$ 温度为 t 时的量热头功率。于是:

$$C_p = - \frac{dP(t)/dt}{F_X} \quad (8)$$

实验装置如图 2 所示。2.77 mmol/s 流量的 $O_2(X)$ 经液氮冷阱后被量热头加热。 $O_2(X)$ 温度用冷阱液面高度来调节并由热电偶 t 测出。图 3 是实验测出的量热头功率随 $O_2(X)$ 温度变化的曲线,根据曲线的斜率,由(8)式可以算出 C_p 的值为 29.9 J/molK ,与根据手册^[12]算出的 0°C 时的值为 29.32 J/molK 在 2% 的误差范围内相一致。

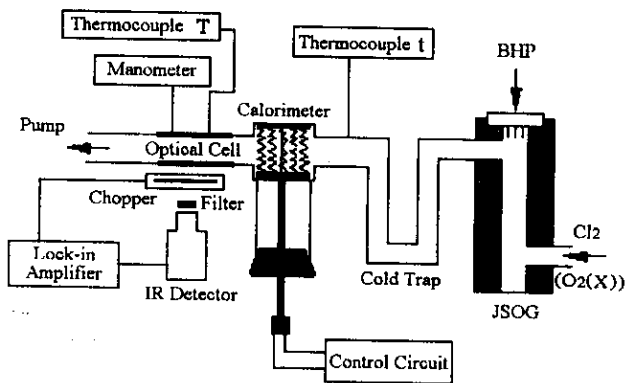


图2 实验装置示意图

Fig.2 Experimental setup

4 $O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度测量实验

$O_2(^1\Delta)$ 绝对浓度测量的实验装置如图 2 所示。红外辐射-量热法装置由红外探测系统和量热头两部分组成。红外探测系统包括红外探测器、斩波器和锁相放大器,探测器前放置中心波长 $1.27\ \mu\text{m}$ 、带宽

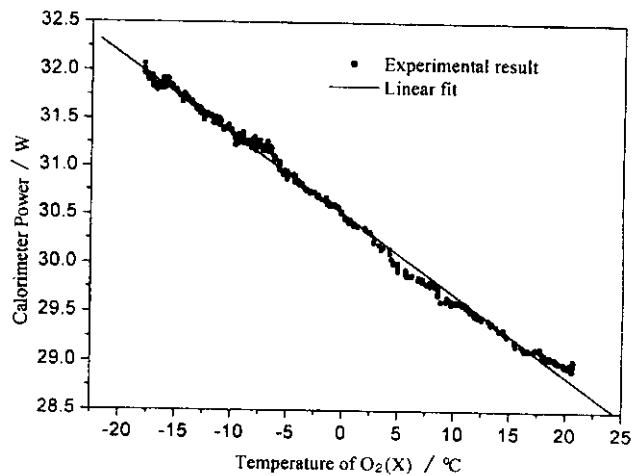


图3 量热头功率随 $O_2(X)$ 温度变化的曲线

Fig.3 Calorimeter power plotted versus $O_2(X)$ temperature

约 30 nm 的干涉滤光片。量热头置于三通石英玻璃量热室中并可灵活地从气路中拔出和推入。紧接量热室出口的管道构成光度池,其侧壁中间开有石英玻璃窗口。 $O_2(X)$ 和 Cl_2 的流量都用同一个文氏管控制。 $O_2(^1\Delta)$ 由 Cl_2 与 BHP 射流在 JSOG 中反应产生。 -75°C 左右的酒精 + 干冰冷阱在 JSOG 出口处将所蒸发出来的水汽除去。由于 JSOG 出口压力(通常在 $20 \times 133.3\text{ Pa}$)低于液氯的蒸气压(-75°C 时为 $81 \times 133.3\text{ Pa}$)。因此,反应剩余的 Cl_2 不会随水汽被冻结下来,保证了气体总流量 F_t 始终等于 Cl_2 流量 F_{Cl_2} 。光度池的红外辐射信号 S 、压力 P_t 和温度 T 、量热头的电压 U 和电流 I 、冷阱出口温度 t 均通过插在计算机主板上的 A/D 卡实时采集。

实验时先把量热头推入到气路中,通入与 Cl_2 一样流量的 $O_2(X)$ 空白气体,然后打开 BHP 射流并把 $O_2(X)$ 切换到 Cl_2 ,过一段时间后将量热头从气路中拔出直到 JSOG 停止工作。图 4 是 No. 01 实验的时间过程曲线,其他实验都与此相似。从图 4 可以很明显地看出,① U 、 I 与 S 曲线紧密对应,在 I、III、V 阶段出现三个平台。尽管 U 和 I 在这三个阶段差异很大,但根据 U 和 I 计算出来的电阻 R_0 在通 $O_2(^1\Delta)$ 前后基本保持在 $(16.68 \pm 0.15)\ \Omega$,相应于铂丝的 $(203 \pm 4)^\circ\text{C}$,说明自动平衡电桥确实起了良好的等温控制作用,只是在 II 阶段由于气体的切换导致气流的流动状态剧烈变化才使 R_0 有较大的偏差,但在 3% 的平均值范围内,而 II 阶段过渡时间的长短只取决于 JSOG 的工作特性,与自动平衡电桥的响应时间 (1.5 s) 无关。② 量热头在推入和拔出

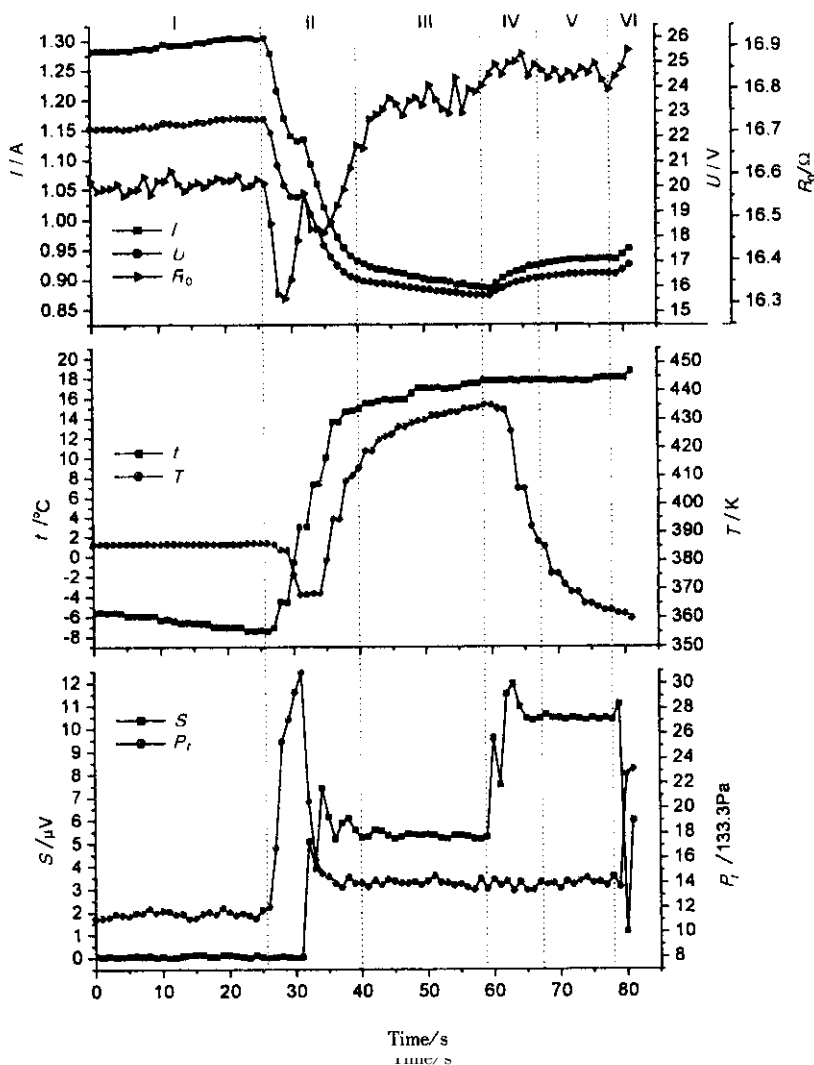


图4 No.01 实验的时间过程曲线

I 通 $O_2(X)$ 空白气, II $O_2(X)$ 切换为 Cl_2 , III $O_2(^1\Delta)$ 被在气路中的量热头猝灭,
IV: 量热头被逐渐拔出气路, V: 量热头被完全拔出气路, VI: 实验结束

Fig. 4 Time course of No.01 experiment

I: $O_2(X)$ flowing through, II: switching $O_2(X)$ to Cl_2 , III: $O_2(^1\Delta)$ quenching
by calorimeter inserted in gas flow, IV: Calorimeter pulled off gas flow course,
V: Calorimeter entirely pulled out of gas flow, VI: End of experiment.

气路时, P_1 基本不变, T 却有 60°C 左右的变化. 在以前的实验中脱活分量直接定义成 $f = 1 - S_1/S_2$, 但这只是在等温等压或 $O_2(^1\Delta)$ 流量很小致使压力和温度变化不大的条件下成立, 在温度变化较大的条件下必须采用 (4b) 式计算, 否则 f 的相对系统误差将可达 15% 左右. ③ t 曲线在阶段 II 前后是两个明显的平台, 这表明 $O_2(X)$ 空白气体温度 t_X 不等于 $O_2(^1\Delta)$ 温度 t_a . 如果 $t_a > t_X$, 则通 $O_2(^1\Delta)$ 时量热头电流将比 $t_a = t_X$ 时下降得更多, 按 (2) 式计算的 Q 值将偏大; 反之则偏小. 根据上述测量 $O_2(X)$ 热容

的实验, 可把 (2) 式校正为:

$$Q = (I_0^2 - I_t^2)R_0 - C_p F (t_a - t_X) \quad (9)$$

由于常温下同核双原子分子的摩尔热容近似相等, 因此 (9) 式的 C_p 值可用 $O_2(X)$ 的值代替. 表 1 列出了红外探测系数 K' 的标定结果, 从表 1 得出平均值 $\overline{K_1'} = (2.8 \pm 0.2) \times 10^{-22}$, $\overline{K_2'} = (2.5 \pm 0.1) \times 10^{-22}$. 这四次标定实验的重复性对 K_1' 为 7%, K_2' 为 4%. 可见, 如不考虑温度校正, 则 K' 将会有 12% 的系统误差.

表 1 红外探测系数的标定结果

Table 1 Calibration for coefficients of infrared radiation detection

No.	$F_{Cl_2}/$ (mmol/s)	I_0/A	I_t/A	R_0/Ω	$t_x/^\circ C$	$t_a/^\circ C$	$P_{n1}/$ 133.3 Pa	$P_{n2}/$ 133.3 Pa	T_1/K	T_2/K	$S_1/\mu V$	$S_2/\mu V$	$K_1'/$ ($\mu Vm^3/mole$)	$K_2'/$ ($\mu Vm^3/mole$)
01	2.73	1.29	0.92	16.65	-6	16	14.0	13.0	424	373	5.42	10.4	3.0×10^{-22}	2.6×10^{-22}
02	2.65	1.31	0.91	16.65	11	37	14.5	14.0	441	394	5.76	11.2	2.8×10^{-22}	2.5×10^{-22}
03	2.61	1.32	0.92	16.66	10	33	14.4	14.3	430	393	5.54	10.6	2.6×10^{-22}	2.4×10^{-22}
04	2.48	1.22	0.78	16.65	13	46	13.5	13.6	435	397	6.31	11.2	2.7×10^{-22}	2.6×10^{-22}

I_0 、 t_x are the average values of phase I (see Fig.4) I_t 、 t_a 、 P_{n1} 、 S_1 、 T_1 of phase III ; R_0 of phase I and III ;

P_{n2} 、 S_2 、 T_2 of phase V ; K_1' is the uncorrected value for temperature variation μ . e. $t_a = t_x$, $T_1 = T_2$, while K_2' is the value after correction for temperature variation.

表 2 O₂(¹Δ)浓度的测量结果

Table 2 Measurement results of O₂(¹Δ) concentration

NO.	$F_{Cl_2}/(mmol/s)$	$P_t/133.3 Pa$	T/K	$S/\mu V$	[O ₂ (¹ Δ)]($mole/m^3$)	$P_a/133.3 Pa$	$X_a/\%$
05	3.33	16.6	367	15.0	6.0×10^{22}	2.3	14
06	3.28	16.5	366	14.8	5.9×10^{22}	2.2	13
07	3.24	16.6	370	14.8	5.9×10^{22}	2.3	14

取 $\overline{K_2'}$ 作为最后的 K' 值 ,将冷阱和量热头从气路中撤除 ,就可以直接根据(1a)式测量 O₂(¹Δ)浓度. 表 2 是测量的实验结果 ,对比我们以前约 30% O₂(¹Δ)含量的结果^[11] , X_a 下降了一半以上 ,这是由于 JSOG 出口与光度池之间的管路比以前加长许多 ,从而导致 O₂(¹Δ)的输运损失增大 , O₂(¹Δ)在光度池的浓度下降.

另外 ,我们在实验中发现了 CuCl₂ * 荧光对测量的强烈干扰. CuCl₂ * 荧光来源于 O₂(¹Δ) 传能给微量的 CuCl₂ ,它的近红外发光波段正好与 O₂(¹Δ) 的 1.27 μm 辐射相重合^[13] . 经检查发现 , CuCl₂ 是由气流中的 Cl₂ 与连接量热头的铜导线反应生成的. 通过涂上一层环氧胶使铜导线与气流隔绝就可以有效避免 CuCl₂ * 荧光的干扰.

5 误差分析和讨论

由(1a)式可知 , [O₂(¹Δ)] 的误差是 K' 的标定误差与红外信号 S 的测量误差之和. 结合误差传递公式 ,从(1a)、(4b)、(5)、(6)、(9)式可导出 K' 的标定误差 :

$$\frac{\Delta K'}{K'} = \left(\frac{1}{F_{Cl_2}} + \frac{C_p |t_a - t_x|}{Q} \right) \Delta F_{Cl_2} + \frac{2R_0}{Q} (I_0 \Delta I_0 + I_t \Delta I_t) + \frac{I_0^2 - I_t^2}{Q} \Delta R_0 +$$

$$\frac{C_p \Delta F_{Cl_2}}{Q} (\Delta t_x + \Delta t_a) + \frac{1-f}{f} \times \left(\frac{\Delta P_{n1}}{P_{n1}} + \frac{\Delta T_1}{T_1} + \frac{\Delta S_1}{S_1} \right) + \frac{1}{f} \left(\frac{\Delta P_{n2}}{P_{n2}} + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \frac{\Delta S_2}{S_2} \right) \quad (10)$$

表 3 列出了根据(10)式计算出来的各探测量对 K' 所贡献的相对误差 ,其中各探测量的测量误差用均方根差代替. 从表 3 可以看出 , K' 值的总误差为 14% ,其中量热头电流的误差加起来为 3% ,电阻的误差更小 ,仅为 0.2% ,这表明了自动平衡电桥的良好调控能力 ,而光度池红外信号、压力、和温度的误差之和达 10% ,是误差的主要来源 ,但从(10)式可以看出 ,猝灭分量 f 越大 ,这部分所贡献的误差就越小 ,在 $f=1$ 的极端情况下 , P_{n1} 、 T_1 、 S_1 的误差可被忽略. 因此 ,通过改进量热头的结构以提高猝灭分量 f (本工作的实验约为 35%) ,提高光学系统的收光效率以提高红外信号 S 的信噪比 ,以及提高压力和温度的测量精度是减少 K' 的标定误差的关键.

由于 K' 是一个常数 ,其误差已由上述标定过程确定而与以后的测量无关 ,因此 , S 的测量误差就成了 [O₂(¹Δ)] 的误差的直接来源. 如果 S 的测量误差可忽略 ,则 [O₂(¹Δ)] 的误差等于 K' 的标定误差. 本工作中 ,锁相放大器的灵敏度为 100 μV , S 的

表3 K' 的相对误差
Table 3 Relative errors for K'

F_{Cl_2}	I_0	I_l	R_0	t_X	t_a	P_{d1}	P_{d2}	T_1	T_2	S_1	S_2	Total
0.1%	1.1%	2.0%	0.2%	0.1%	0.3%	1.0%	2.0%	1.5%	1.3%	2.1%	2.3%	14%

测量误差(信噪比)在 $10 \mu V$ 左右时约为 2% ,从而 $[O_2(^1\Delta)]$ 的误差在 16% 左右. 如果限定 $[O_2(^1\Delta)]$ 的误差在检测极限处为 100% ,则极限处的信号为 $0.23 \mu V$,相应的 $[O_2(^1\Delta)]$ 为 $9.3 \times 10^{20} \text{ mole}/\text{m}^3$,相当于 20°C 时的 3.8 Pa.

参 考 文 献

- [1] Zhuang Qi (庄琦) , Sang Fengting (桑凤亭) , Zhou Dazheng (周大正) . Short Wave-length Chemical Laser (短波长化学激光) , Beijing (北京) : National Defense Industrial Press (国防工业出版社) , 1997 .
- [2] William E. McDermott . *Proceedings of SPIE* , 2000 , **3931** : 131
- [3] Zhao Weili (赵伟力) , Duo Liping (多丽萍) , Sang Fengting (桑凤亭) , *et al. High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束) , 2003 , **15** : 626
- [4] Xu Yong (徐勇) , Sheng Xinzhi (盛新志) , Sang Fengting (桑凤亭) , *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 1998 , **11** : 561
- [5] Furman D , Barmashenko B D , Rosenwaks S . *IEEE Journal of Quantum Electronics* , 1999 , **35** : 540
- [6] Špalek O , Kodymová J , Stopka P , Miček I . *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* , 1999 , **32** : 1885
- [7] Keating P , Hanko L , Helms G A , Perram G P . Absolute Detection of $O_2(^1\Delta)$ Concentrations , USA Government Final Report WL-TR-90-85 , AD-A253276 , Weapons Laboratory , Air Force Systems Command , Kirtland Air Force Base , NM
- [8] Liping D , Tiejie C , Zengqiang W , *et al. J. Phys. Chem. A* , 2001 , **105** : 281
- [9] George A Fisk , Hays G N . *Chem. Phys. Lett.* , 1981 , **79** : 331
- [10] Song Xueqin (宋雪琴) , Zhang Rongyao (张荣耀) , Chen Fang (陈方) , Guo Baochuan (国保川) . *Analytical Instrumentation* (分析仪器) , 1987 , **4** : 1
- [11] Wang Xiangdan (王香丹) , Yang Heping (杨何平) , Deng Liezheng (邓列征) , *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2002 , **15** : 241
- [12] Yaws C L . *Chemical Properties Handbook* , Chapter 2 (化合物性质手册 , 第二章) , Beijing (北京) : World Publishing Corporation Beijing (世界图书出版公司北京公司) , 1999 .
- [13] Cui Tiejie (崔铁基) , Xie Xingbin (谢行宾) , Yang Heping (杨何平) , *et al. High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束) , 1993 , **5** : 498