RP-3 型航空煤油荧光光谱研究

张少华，余西龙，张新宇

（中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室，北京市，海淀区 100190）

摘要 为建立煤油等碳氢燃料/空气当量比定量测量方法，实现对燃烧流场中煤油类碳氢燃料/空气当量比的定量测量和燃料分布的实时监测，我们成功建设了适用于长时间高温高压状态下的光谱测量实验系统，并且在这套实验系统的基础上对国产航空煤油（RP-3型）燃料的激光诱导荧光光谱及其受实验参数影响的规律进行了较系统的实验研究：确定了RP-3型气态航空煤油的荧光光谱主要分布波段及其在空气和氮气环境中不同的光谱特征及有效寿命；对两种气体环境中激发波长、激光强度，腔体压力等实验参数对煤油荧光强度的影响规律进行了研究，确定了不同条件下煤油LIF实验合适的参数设置；并在总气体流量不变的情况下，定量研究了氧气组成对煤油荧光的影响，得到了氧气摩尔分数与煤油荧光相对强度之间的关系表达式。为实现针对真实煤油燃料的平面激光诱导荧光实验提供了必要的实验数据，也为定量检测煤油局部当量比解决了所涉及到的光谱类基础问题。

关键词 煤油，激光诱导荧光（LIF），光谱 ，猝灭

▪引　　言

在所有利用燃料同空气燃烧释放化学能量的动力系统中，燃料的分布、它与空气的混合比例（即当量比）不仅决定着燃烧的总体效率，影响着燃烧过程中污染物的形成，对于燃烧的着火、传播和稳定等过程也至关重要。因此，如何准确的测量燃料的分布及其当量比是研发高效清洁型动力系统中最关键的问题，对于现代燃烧科学及工程的发展极为重要。比如，对于直喷式汽油机的燃烧系统，燃料的分布及混合将直接影响到着火和火焰传播特性，掌握和控制燃料的分布和混合是研究和开发此类发动机燃烧系统的关键。再如，对于高超声速飞行器的心脏——超燃冲压发动机而言，最关键的技术难点之一就是如何有效的优化碳氢燃料的分布。因此，发展能够准确测量碳氢燃料分布及其局部当量比的激光光谱测量技术不仅对研发高效清洁型动力系统极为重要，同时也是目前研制煤油类碳氢燃料型超声速燃烧发动机(SCRAMJet)过程中的一个关键问题。

本文涉及到的激光诱导荧光技术就是目前在燃烧诊断领域应用最广泛的激光光谱测量技术之一，它不仅具有一般激光诊断技术的优点，如：非接触性、高灵敏度、高时空分辨率、高效的分辨及选择激发组分的能力等。而且，由于此技术利用的非共振荧光信号与入射激光之间存在红移现象，很容易的避免入射激光散射光问题，实现零背景检测，具有很高的灵敏度和信噪比。此外，由于荧光光子的高量子产率，一般物质的荧光信号强度都相对较大（为一般拉曼信号的10^2-10^3倍），因此可以根据荧光的弱激发特性，采用片状激光束直接进行二维激发，很方便的实现高空间分辨的多维分布场瞬态测量，即平面激光诱导荧光（PLIF）测量。这种多维测量特性对于超燃流场这种空间上极度不均匀、时间上瞬态变化的湍流流场来说尤为重要，是目前其他激光诊断方法，如CARS（点测量）、TDLAS（线积分）等都不具备的测量优势。而且，这种荧光测量技术不受燃料状态的限制，不仅可以进行气液两相检测，也可以根据测量对象进行燃烧前、燃烧后以及燃烧中的实时监测。因此，PLIF技术在上世纪八十年代初由美国斯坦福大学的R. K. Hanson 小组首先成功的应用于火焰诊断后，迅速地在世界范围内的燃烧研究领域得到了普遍的重视和发展。

目前为止，PLIF技术不仅可以定性的显示燃烧场成份分布，同时也可以定量的检测温度、

浓度等参数，在多种研究领域都得到了广泛的应用和发展，取得了丰硕的研究成果。但通过全面的调研发现目前绝大多数的PLIF研究工作都是基于OH、CH、C_2、NO 等小分子荧光示踪粒子展开的，尤其是定量检测方面。如：斯坦福大学Hanson 小组对燃烧流场的大多数研究工作[1-3]；如美国的NASA研究中心、法国ONERA，澳大利亚等国的研究机构等在超声速燃烧流场中的PLIF技术的大部分应用工作[4-7]；我国自PLIF技术产生和应用于燃烧领域以来几乎所有的研究工作[8-17],包括国防科技大学、西北核技术研究所、中国科学院力学研究所等单位的研究工作。基于OH、CH等小分子荧光示踪粒子的研究工作的成果之所以如此丰硕，其主要原因是这些粒子较小，光谱结构相对简单，且经过光谱学研究领域上百年的研究积累后，它们的荧光光谱特征与荧光特性甚至光谱常数都已经非常明确。因此，无论是对它们进行特定谱线直接激发产生荧光的定性测量还是根据其光谱特性进行的各种定量测量都相对比较容易实现。

但在实际应用中，几乎所有的动力系统所采用的燃料类型都是成分较为复杂的燃油（如汽车、轮船、飞机等所用的汽油、柴油、煤油等），当前最迫切需要研究的是有关这些复杂碳氢燃料本身的混合、蒸发、燃烧等过程。OH、CH、C_2这些自由基或者小分子大多属于化学反应的中间体，只在燃烧过程中出现且寿命较短（＜μs量级），虽然它们可以代表燃烧区域、用于分析燃烧流场结构等，但不能用来代表燃料本身，用于检测燃料燃烧前后的分布及浓度问题，也无法得到燃烧效率等信息。少数比较稳定的小分子如 NO 等，虽然可以采用人工添加的方式用于燃油类燃烧过程的监测中，但由于它与燃油类分子在蒸发、燃烧等特性上差别都比较大，精确度和跟随性上都存在比较大的问题。为了进一步接近工程实用，解决真正的工程问题，近些年，国际上很多的研究工作者开始选择酮类、甲苯、甲基苯、萘甚至煤油本身等在真实燃油中含有的或者与真实燃油性质极其相近的有机大分子作为荧光示踪粒子，开展了各种有关的研究工作。如国际上的研究工作者们采用苯、萘、煤油等分子的荧光测量燃油当量比的工作[18-23],以及国内的工作者们采用外加确定比例的大分子荧光示踪剂研究内燃机中燃料雾化、混合的PLIF工作等[24-27]。

采用这些有机分子作为荧光示踪粒子，不仅具有不干扰燃烧过程，能极大限度的代表真实燃料，相当于直接观测真实燃料等优点，而且它们是多原子分子，能级密度较高，与OH、CH等的吸收谱线不同，其吸收光谱为宽带连续谱，克服了小分子荧光激发对于激发光源的波长精确性和调谐性要求极高的限制，采用一般的标准激光光源（如YAG，准分子等）即可激发它们的荧光，工程实用性大大增加。此外，由于这类有机分子的荧光光谱为连续谱，其定量测量是建立在它们包络型荧光性质上的，根据这些荧光整体受实验参数的影响规律来进行定量研究（如根据整体荧光积分强度随温度不变或者线性变化等），因此不需要像小分子那样采用高分辨的光谱仪器和精确定量的实验设备对具体的分子荧光光谱常数和具体的仪器参数进行精确地测量，这在降低了实验难度的同时又进一步增加了工程实用性。

但这些酮类、甲苯、甲基苯、萘甚至煤油等有机分子都属于较大的多原子分子，其分子光谱复杂，极难分析，在专业的光谱研究领域也没有相关的研究，不存在像OH、NO、CH等小分子那样已知的光谱常数和光谱特征等基础光谱数据可以用于实际应用中。因此，必须在实际应用之前对这些有机分子进行基本的光谱性质研究和数据积累，即全面、系统、准确地确定这些大分子的总包荧光强度受各种实验参数的影响，否则就无法进行有关的定量研究工作。尤其是煤油燃料分子，它是一种地域性很强的复杂的碳氢燃料混合物，以航空煤油为例,它由成百上千种成份组成,包括多种直链/支链烷烃、烯烃、环烃和芳烃等,其具体成份随产地、厂家和年份等因素的不同而不同。这使得所有针对煤油分子的研究工作的参考意义都受到一定的限制，也就是说，针对特定型号（如国内典型的喷气燃料，大港油RP-3型）的煤油必须进行必要的具体实验研究。

目前关于这些可以作为碳氢燃油的荧光示踪粒子的有机分子的光谱研究工作在国外已经有多家研究单位着重开展，如美国的Hanson研究组[28-30]、法国的Orain研究组[31,32]、意大利

Ciajolo研究组[33]、德国的Schulz研究组[34]等都在积极进行中。但国内还没见到任何有关的报道。由此，本文在发展针对超燃状态下碳氢燃料定量测量的PLIF技术为目标的前提下，成功建设了适用于长时间高温高压状态下的光谱测量实验平台，并为解决此技术涉及到的光谱类基础问题进行了相关的前期实验研究。选择高温高压下国产煤油为研究对象，相对系统地研究它们在高温高压下的激光诱导荧光光谱特征及其随激发激光波长、压力、猝灭剂浓度等实验参数变化的规律，从根本上了解国产煤油荧光的组成、影响因素、猝灭规律等，为建立国产煤油荧光光谱的基础数据库提供了重要的实验数据，也为实现真实煤油燃料的PLIF实验提供了必要的实验数据，更为定量检测煤油局部当量比解决了所涉及到的光谱类基础问题。

▪1 实验部分

1.1 材料

实验采用的是大港出产的RP-3型煤油，这是国内常用的航空煤油型号，属于国内典型的喷气燃料之一，含有多种链烃、环烃以及芳香族化合物，在体积上大致包括92.5%的饱和碳氢化合物、0.5%的不饱和碳氢化合物和7%左右的芳香族化合物，平均分子式接近$C_{11}H_{22}$，具体的理化性质如表1所示。

表1 RP-3型煤油的理化性质表

密度 (g/cm^3)	闪点 (^0C)	粘度 (mm^2/g)	馏程 (^0C)	碳氢比	芳香烃含量 (%wt)	结晶点 (^0C)
0.8079	50	1.67	169	6.04	15.0	-59

1.2 实验装置

针对高温高压下煤油激光诱导荧光光谱的研究目标，我们成功建设了适用于长时间高温高压状态下的光谱测量实验系统，如图1所示。

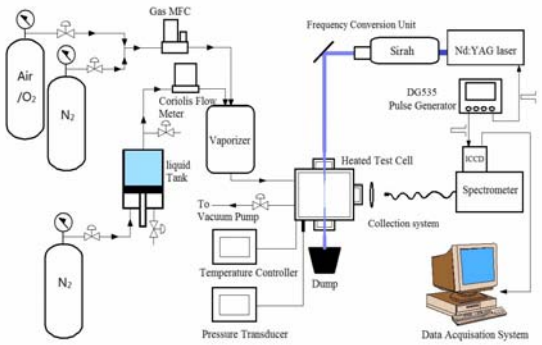

图1 煤油LIF光谱研究的实验装置示意图

系统主要分为四部分：样品混合气产生系统：包括科式液体流量计台（Coriolis Mass Flow,BROOKS Instrument 可实现最大量程为40g/h流量范围内的超精细液体流量控制），高精度气体质量流量计（SLA5851S Thermal Mass Flow，可实现最大流量为60L/min的空气的精确控制）和可加热型液体蒸发混合器（Model DLIILS Turbo Vaporizer,BROOKS Instrument可实现室温到523K范围内稳定的温度调节，且可实现同时四路气液两相蒸发以及均匀混合）。激光光源为Nd:YAG激光器（Quanta-Ray PRO 250，Spectra-Physics）及其泵浦的染料激光器（PRSC-6A-30，Spectra-Physics）。高温高压燃烧器系统：自行设计和加工的装有石英光学窗口（波长透过范围为280nm~3000nm）的高温高压煤油/空气预混气装置以及相关的温度和压强控制系统，可以保证燃烧器温度在室温到523K、压强在1到6bar内稳定可调。

数据采集处理系统包括数据采集处理系统，包括一台光栅光谱仪（SP2300，Princeton Instrument）及一台紫外增强型ICCD（PI-MAX，Princeton Instrument）探测器和数据处理电脑。时序控制系统采用数字延迟脉冲发生器：DG535（Stanford Research System），内外触发式均可的四通道脉冲信号发生器，其任意两通道之间的时间延迟可以精确调制到ps量级。

1.3 实验条件

实验中保持液体蒸发混合器温度在455K（±1K），高温高压预混燃烧器温度保持为483K（±8K），以保证液体煤油全部汽化且在实验检测范围内不发生遇冷凝结的现象。空气或氮气流量设为3L/min，煤油流量则设为7.5g/h。采

用YAG激光的三倍频355nm的激光泵浦Coumarin 540A 染料产生染料激光，然后再经过KDP晶体倍频后输出，所用激光波长为267.5nm，能量约1mJ/Pulse(若无特殊说明，均为此波长和能量)，脉冲宽度约10ns；带宽小于4pm。垂直于激光光路的方向上采用焦距为25mm的石英透镜将荧光信号聚焦到直径为1mm的光纤入口，而后将光纤出口的信号耦合到光栅光谱仪的狭缝入口，狭缝设为100μm。实验中一般一次采集100个（氮气环境下）或300个（空气环境中）激光脉冲激发得到的荧光信号以提高信噪比。

▪ 2 实验结果及分析

在这部分内容中将要介绍的是对不同实验条件下气态煤油（RP-3 型）的激光诱导荧光光谱的研究结果。其中第一部分是在纯氮气环境下，此煤油的荧光光谱特征及其随激发激光波长、强度、环境压力等参数的变化规律。第二部分则为空气环境下，气态 RP-3 型国产煤油的荧光光谱特征，以及它受激发激光波长、强度、环境压力各参数的影响。最后一部分内容考察的是氧气浓度对煤油荧光的定量影响规律。

2.1 氮气环境下，煤油荧光光谱性质的研究

由于煤油荧光主要是由煤油中的芳香烃类产生，而氧气对此类分子产生的荧光存在着较强的猝灭作用，因此，在空气中研究煤油荧光光谱存在着较多的干扰因素，不能够明确无碍的得到各种参数对煤油荧光的影响规律。因此，我们首先在纯氮气环境下，对气态 RP-3 型国产航空煤油的激光诱导荧光光谱的特征及其随激发激光波长、强度、环境压力等参数的变化规律进行了研究。

2.1.1 煤油荧光光谱的结构特征及有效寿命

氮气流量固定设为 3L/min，煤油流量设为 7.5g/h，激光激发波长为 265.5nm，能量为 1mJ，ICCD 曝光时间为 5ns，调整不同的数据采集时刻，也就是说采用 5ns 的时间分辨采集得到 RP-3 煤油的 LIF 光谱如下：

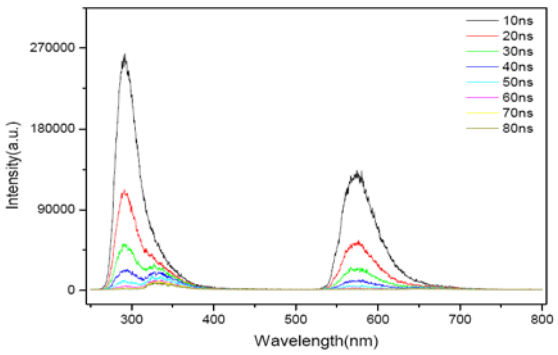

图 2，氮气中，RP-3 型煤油的时间分辨 LIF 光谱

图 2 中不同颜色的曲线代表激光结束（设为时间零点）后不同时刻煤油的 LIF 光谱，从中可以看出煤油荧光光谱在 250-800nm 范围内有分别存在两处集中的荧光峰 270-400nm 以及 540-750nm。后者是激光诱导荧光色散谱中常见的倍频干扰峰，起源自激发过程，在数据处理过程可以忽略，因此以下实验结果及分析都集中在 270-400nm 短波段煤油荧光谱峰上。

观察图 2 中 270-400nm 波段的煤油荧光可以发现：在激光作用后的 80ns 内，其谱峰轮廓发生了明显的变化：整体谱峰结构发生了从近似单峰（偏蓝）－双峰－近似单峰（偏红）的转变。其中偏蓝的近似单峰结构（270-315nm 范围内，峰值在 290nm 左右，由文献可知来源于单环芳香烃，如三甲基苯等）的荧光寿命较短，刚产生时强度较大，因此煤油荧光刚产生的时候具有偏蓝的近似单峰结构（如图中 delay=10ns 的光谱）；随着时间的增加，此谱峰强度的迅速减弱，而偏红近似单峰（315-400nm 范围内，峰值在 330nm 左右，来源于多环芳香烃，如萘等）减弱速度较慢。当两者强度相当时，就会使得煤油荧光谱峰出现明显的双峰结构(如图中 40ns 时的光谱)；而随着时间继续增加，大约到激光作用后的 80ns，偏蓝谱峰基本衰减完毕，而此时偏红的谱峰由于寿命较长，还有一部分强度存在，所以此时煤油荧光光谱即出现了偏红的近似单峰结构（如图中 delay=80ns 的光谱）。也就是说，煤油荧光中来源不同的两部分荧光在不同的采集时刻相对强度不同，由此导致了煤油荧光的整体轮廓的变化。而图 2 中两部分荧光的相对强度变化是起源于它们随时间衰减的速度不同，这就暗示了它们的寿命不同。

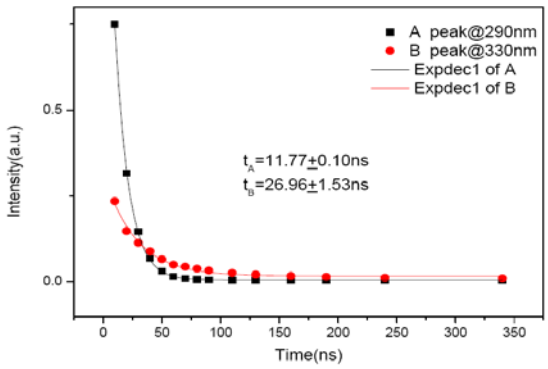

图 3，氮气中，RP-3 型煤油荧光随时间的衰减过程

因此，我们对图 2 中 270-400nm 范围的煤油荧光光谱进行分峰及积分等数据分析和处理后，得到其中两部分荧光信号在当前实验条件下的随时间的衰减过程，并从中拟合得到了它们在当前实验条件下各自的有效寿命，如图 3 所示。

图中数据点为实验得到的来源不同的两部分荧光强度值，实线是对它们的单指数拟合结果，从中可以清楚的看到两个不同来源的荧光有效寿命明显不同。通过对荧光衰减过程的单指数拟合得到两部分荧光信号的有效寿命分别为 11.77±0.1ns 和 26.96±1.53ns，其中多环芳香烃的荧光寿命较长，这一点与文献中的数据一致。但关于单环及多环芳香烃荧光的具体寿命数值却与文献中相差较大，如文献[6]中提到萘的 S1 电子态寿命在 1us 左右（相当于萘的荧光寿命），而 1,2,4 三甲基苯的荧光寿命在 40ns 附近。其原因主要应该是两者的实验条件不同，我们的数据是在类超燃燃烧室内状态的高温常压下取得，而文献中提到的电子态寿命应该是在低温低压下得到的。这说明了高温高压实验条件下，荧光信号的有效寿命会大大缩短，也从侧面反映了实际应用实验中温度和压力等实验条件对荧光实验的影响，所以，以往文献中那些在低温低压或者常温常压下的实验数据并不能直接用于高温高压的超燃类实验。

2.1.2 激发激光波长对煤油荧光光谱影响

由于煤油是由多种多原子分子组成，这些分子的能级密度较高，它们的吸收光谱是宽带的，荧光光谱也是连续的，因此对煤油荧光的研究过程中应该考虑到激发激光波长的影响。

实验过程中，我们在265-285nm范围内调谐激发激光波长对煤油荧光进行了研究。结果如图4所示：

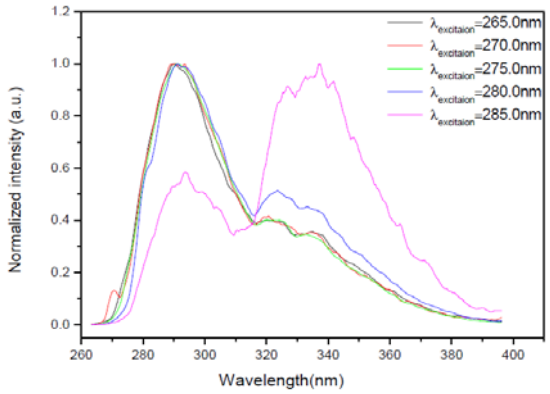

图 4，氮气中，不同激发波长对 RP-3 型煤油荧光的影响

为明确起见，图 4 中的数据是对原始数据进行归一化及平滑处理后的结果。从中可以看出，调谐激发激光波长同样明显会对煤油荧光的结构造成影响。激发激光波长较长时（如图中的 285nm），会由于其单光子能量不足，无法激发较短波长的煤油荧光（主要为小于激发激光波长的荧光），造成短波煤油荧光的的部分缺失，使得 290nm 荧光峰强度的相对减弱，从而象图 4 所示的那样影响煤油荧光谱峰的整体结构。我们通过实验证明当激发激光波长大于 275nm 时，才能造成 290nm 荧光谱峰的强度明显缺失，从而影响煤油荧光谱的结构组成。也就是说，为保证在实验中采集得到完整的煤油荧光，实验所需的激发激光波长应该小于 275nm，因此，在我们的实验中，激发激光波长定为 267.5nm，此波长恰好也是 C540A 染料的效率峰值，可以比较高效的利用染料。当然，在实际的工程应用中也可以采用文献中提及的 YAG 的四倍频输出（266nm）激光，这类固体激光器单脉冲能量较高，比较适用于实际工程需求。

2.1.3 煤油激光诱导荧光的线性激发范围

根据光谱知识我们知道荧光信号的强度只有在线性激发的条件下才能根据下面的（1）式与各种实验参数联系起来，从而进行可能的定量研究。

$$I_f = \eta_{opt} \frac{E}{hc/\lambda} V_c N_{abs} \sigma(P,T) \frac{k_f}{k_f + k_{nr} + \sum_q k_q X_q} \qquad (1)$$

因此，实验中要首先保证煤油荧光的产生属于线性激发范围。也就是说必须首先对激光

脉冲能量对煤油荧光的影响进行研究。

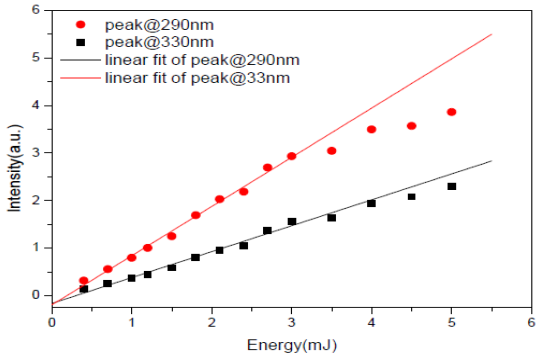

图 5， 氮气中，煤油荧光强度受激光强度的影响

图 5 即为腔体压力为 1atm 时，煤油/空气混合气的荧光强度（对两个波段的谱峰分别积分）随激发激光强度的变化规律。从图中可以看出，290nm 单环芳香烃的荧光峰在激发激光单脉冲能量小于 3mJ 时，基本处于线性激发范围内，而当能量大于 3mJ 时，由于非线性激光激发过程的出现，使得对其进行的激光激发偏离了线性过程。而对于 330nm 荧光峰来讲，同样的非线性激发的情况出现在激光能量高于 4mJ 以后，且其非线性程度要低于前者。因此，我们在实验中采用 1mJ/Pulse 的激发能量能够完全满足定量荧光实验中的线性激发条件。

根据上述实验结果，我们可以对 RP-3 型煤油在氮气环境中的研究参数进行如下确定：根据煤油荧光寿命及时间延迟数据的研究，数据采集时刻确定为在激光作用后的 5ns-505ns，可以在避开绝大部分激光杂散光的同时可以采集到绝大部分煤油荧光；根据激发激光波长对煤油荧光谱峰结构的影响，激发激光波长确定为 267.5nm，不会对煤油荧光的 290nm 峰强度造成缺失；而基于荧光线性激发的研究，我们的激发激光单脉冲能量确定为 1mJ，以保证满足定量荧光实验中的线性激发条件。

2.1.4 腔体压强对煤油荧光光谱的影响

设定氮气流量为 3L/min，煤油流量为 7.5g/h，激光激发波长为 265.5nm，能量为 1mJ，以激光结束为时间零点，设数据采集时间延迟为 5ns，ICCD 曝光时间为 500ns，一次采集 100 个激光脉冲产生的煤油荧光信号。保持各参数不变，调节腔体后的针阀以调整实验燃烧器腔体内压强，检测得到不同的腔体压力下煤油荧光的变化规律如图 6 所示。

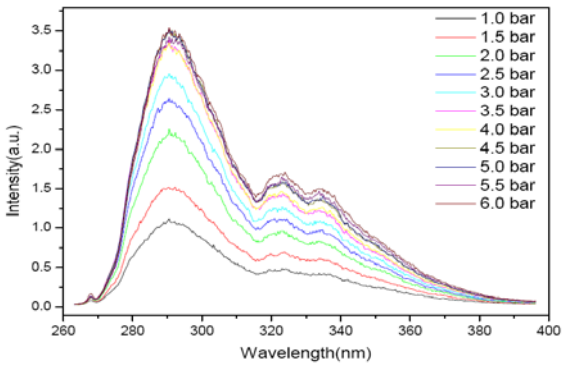

图 6，氮气中，腔体压强对煤油荧光光谱的影响

图 6 中不同颜色曲线代表不同腔体压强下的煤油 LIF 光谱，从中可以看出此时煤油的荧光强度是随着腔体压强逐渐增强，但这种增强幅度是随着压强的增大逐渐减小。另外值得注意的是从图 6 中可以看 315-400nm 范围内的煤油荧光谱峰并不是一个简单的单峰，也具有双峰结构，其中一个峰值在 325nm 左右，另一个在 335nm 附近，且这种双峰结构在压强高时更为明显。这说明 315-400nm 范围内的煤油荧光应该主要来自于两种或者以上的多环芳香烃，其具体的种类会在下一步实验中进行确定。

对图 6 中的光谱进行分析处理后，可以得到煤油荧光信号中不同部分受压强的影响规律如图 7 所示。

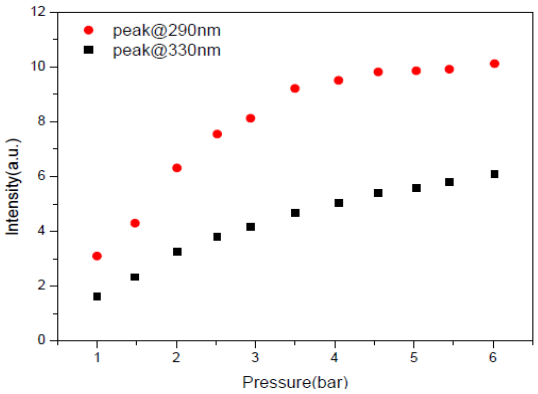

图 7，氮气中，腔体压强与煤油荧光强度的关系

从图中可以看出，在腔体温度约 483K 时，煤油中单环及多环芳香烃的荧光信号在 1-6bar 压强范围内强度随腔体压强逐渐增强。其中，压强小于 3bar 时，此变化近似线性，而当压强超过 3bar 时，荧光强度随压强增大的程度逐渐

减小，这种荧光随压力变强的规律是与 M.Orain 等人[18]对双环芳香烃激光诱导荧光光谱的研究结果一致。此变化规律说明在氮气环境下，由于混合气中煤油分子本身以及氮气分子对煤油荧光的猝灭作用较弱，远小于粒子数浓度增加而导致的煤油荧光增强，因此造成图中腔体压力对煤油荧光的影响规律。因此，根据纯氮气环境下腔体压强对于煤油荧光的影响的实验结果，可以得到氮气分子及煤油分子本身在较低气压下对煤油荧光的猝灭作用较小的结论。

2.2 空气环境下，煤油荧光光谱性质的研究

2.2.1 空气中，煤油荧光光谱的特征及寿命

由于实际应用中，煤油类碳氢燃料都是与空气混合产生反应，释放能量的。因此检测煤油在空气环境下的 LIF 光谱特征及其随各种实验条件的变化规律也具有十分重要的实用参考意义，尤其对于国内常用的煤油型号。

实验中，我们首先对空气环境中的 RP-3 型国产煤油的 LIF 光谱进行了研究。以激光到来为时间零点，曝光时间设为 2ns，其他参数与氮气环境中时间分辨光谱测量保持一致，调整不同的数据采集时刻，也就是说采用 2ns 的时间分辨对煤油荧光的形成过程记录如下：

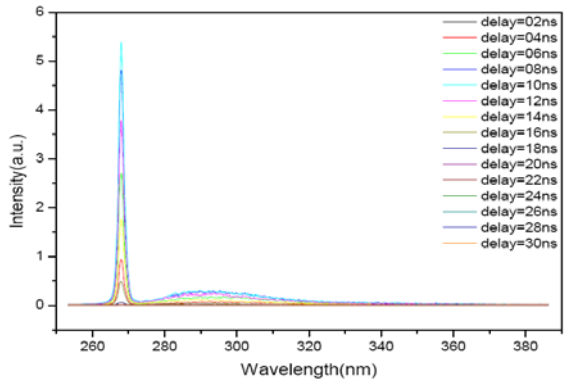

图 8，空气中，RP-3 型煤油的时间分辨 LIF 光谱

从图 8 中可以看出：空气环境中，国产 RP-3 型煤油的激光诱导荧光光谱在整个随时间的衰减过程中，在 270-400nm 能量范围内只呈现出单峰结构，这一点与前面所讲的氮气环境中的煤油 LIF 光谱存在很大区别。此外，与氮气环境相比，空气中煤油荧光信号强度明显减弱，且有效寿命明显变短，具体寿命及衰减过程可以通过对图 8 中的时间分辨光谱数据的处理得到，如图 9 所示：

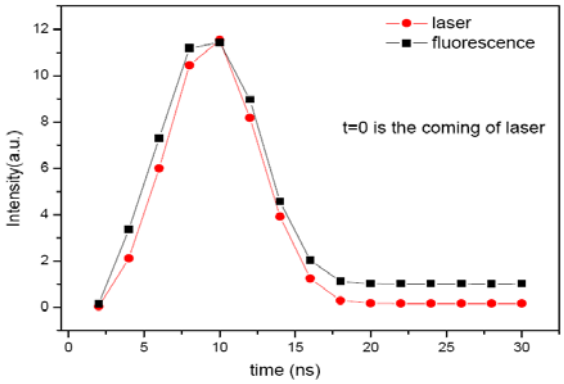

图 9，空气中，RP-3 型煤油荧光随时间的衰减过程

图 9 分别采用红色圆点和黑色方块代表激光杂散光以及煤油荧光的积分强度，以激光出现的时刻为时间零点。从图中可以清晰地看出：在空气环境中，激光诱导产生的煤油荧光随时间的变化趋势是与激光杂散光完全一致的，它随激光的产生而产生，激光的消亡而消亡。也就是说，此时煤油的激光诱导荧光的有效寿命与激发的脉宽相同。这种现象产生的原因应该是空气中煤油荧光受到的猝灭作用极强，煤油荧光一旦产生即被猝灭，导致了空气环境中煤油 LIF 信号的明显减弱。这说明实际应用中，若是在空气环境中检测煤油的激光诱导荧光信号，需要将检测时间起点提前到激光到达之前，同时需要采用滤波的方法来排除激光杂散光的干扰。

2.2.2 空气中，煤油激光诱导荧光的线性激发范围及激发激光波长对煤油荧光光谱的影响

从 2.2.1 部分的内容可以看出：空气环境中的煤油荧光特征和寿命与其在氮气环境下均有较大的不同，因此有必要再度检测一下空气中煤油荧光的线性激发范围以及激发激光波长对煤油荧光的影响等实验内容。

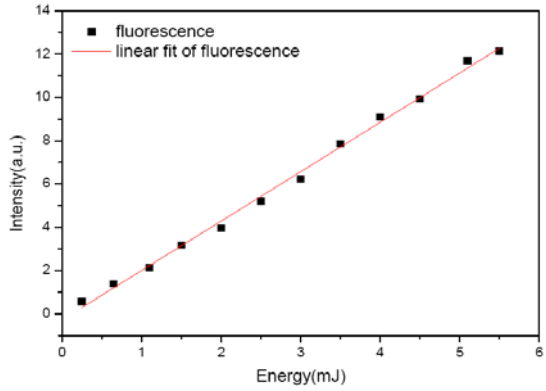

图 10， 空气中，煤油荧光强度受激光强度的影响

从图 10 中可以看出，空气中煤油荧光在实验所测的能量范围（0-5.5mJ）内都遵循线性激发。为统一起见，我们在空气环境中的煤油 LIF 实验中同样采用了单脉冲能量为 1mJ 的激发光。

另一方面，我们也仔细研究了空气环境中，调谐激光激发波长对煤油荧光光谱的结构造成的影响，具体结果如图 11 所示。从中可以清楚的看出，同氮气环境中相同，激发激光波长较长时（如图中的 280 和 285nm），会由于其单光子能量不足，无法激发较短波长的煤油荧光。只有波长短于 275nm 的激发光才能激发较为完整的煤油荧光，这一点与 2.1.2 部分中的结论一致，因此，在这部分实验中仍采用与氮气环境中相同的波长为 267.5nm 的激发光。

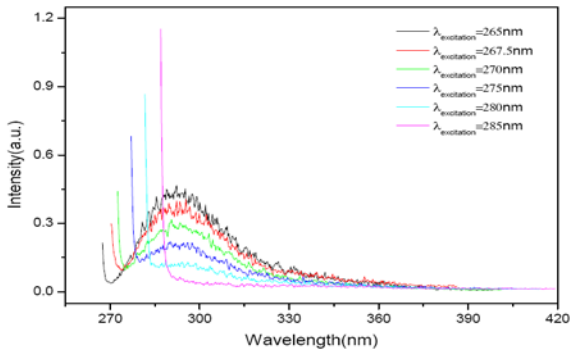

图 11，空气中，激发波长对 RP-3 型煤油荧光的影响

由此根据煤油激光诱导荧光在空气环境中的研究结果，我们对空气环境中 RP-3 型煤油 LIF 研究中的实验参数确定如下：实验中激发激光波长仍为 265.5nm，满足不对煤油荧光强度造成缺失的条件；激发激光单脉冲能量仍确定为 1mJ；根据煤油荧光寿命及时间延迟数据的研究，数据采集时刻调整为激光到来时刻- 其后的 200ns，只有这样才能保证在空气环境中采集到较强的煤油荧光。

2.2.3 空气环境中，腔体压强对煤油荧光光谱的影响

按照前面确定的实验参数，设定空气流量为 3L/min，煤油流量为 7.5g/h，激光激发波长为 265.5nm，能量为 1mJ，以激光到来为时间零点，设数据采集时间延迟为 0ns，ICCD 曝光时间为 200ns，一次采集 100 个激光脉冲产生的煤油荧光信号，调节腔体后的针阀以调整实验燃烧器腔体内压强，检测得到不同的腔体压力下煤油荧光的变化规律如图 12 所示。

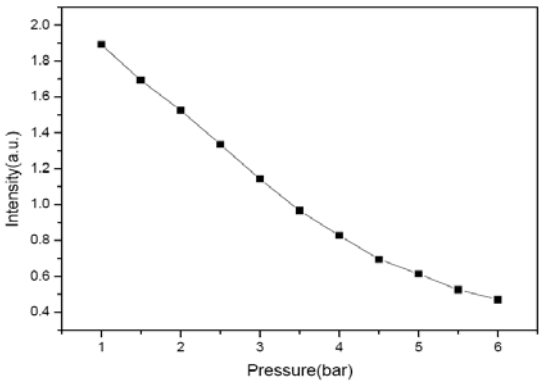

图 12 空气环境下，腔体压力对煤油荧光的影响

由图可知，我们所用 RP-3 型国产航空煤油的荧光在空气环境中，煤油的荧光信号强度随着腔体压力的增大呈指数规律减弱，这与氮气环境中的煤油 LIF 的压力效应（如图 7）是完全相反的。出现这种现象的最根本原因在于两种不同条件下煤油荧光受到的猝灭作用程度不同。因为在实验中我们是采用保持空气和煤油流量均不变，调节腔体后侧气体流出管道上的针阀从而控制腔体压力的，因此在不同的压力下，腔体内部包括检测区的粒子数浓度包括煤油的粒子数浓度都是随腔体压力显著增加的。在空气环境下，随着腔体压力的增加，煤油荧光受各种猝灭剂分子的猝灭作用（主要为氧气分子）远远大于煤油粒子数浓度增加而导致的煤油荧光增强的作用，因此才会出现图 12 中的现象。而在氮气环境下，由于混合气中煤油分子本身以及氮气分子对煤油荧光的猝灭作用很弱，远远小于粒子数浓度增加而导致的煤油荧光增强，这才造成图 7 中腔体压力对煤油荧光的影响规律。也就是说，根据纯氮气环境下腔

体压强对于煤油荧光的影响，我们明确地验证了氮气分子及煤油分子本身在较低气压下对煤油荧光的猝灭作用很小（与氧气相比，可以忽略）的结论。在空气中，这说明在腔体压力最初的增大过程中，腔体内各粒子浓度增大幅度较大，彼此之间的碰撞几率的也大大增加，相互作用加剧，从而加速了各激发态荧光分子的衰减和消相激发过程，造成了煤油整体荧光强度的减弱。而随着腔体压力的增高，这种增加幅度逐渐减弱，煤油荧光的减弱幅度也逐渐减弱，逐渐显现出猝灭饱和的现象，表现在荧光强度上就是如图 12 中所示的那样，整体煤油的荧光强度随着腔体压力呈指数规律下降。

由文献可知，在各种猝灭剂中，如（N_2、O_2、H_2O、CO_2 以及 CO 等）对煤油荧光猝灭效果最强的是氧气分子，上述的其它分子的影响较小[35]。因此，在我们的实验中将着重研究氧气分子对于煤油荧光的猝灭作用。但在之前，实验也考察了氮气环境下煤油本身含有的有机分子浓度变化对于煤油荧光的影响，结果显示随着煤油流量的增加，煤油的荧光强度呈指数函数趋势增强，而非理想情况下的线性增加，但与空气中的指数衰减相比，说明煤油本身所包含的有机分子虽然的确对煤油荧光的有一定的猝灭作用，但这种作用要比氧气的弱得多。

2.3 氧气浓度对煤油荧光强度的影响规律

由于实验中的氧气分子对煤油荧光的猝灭占主导地位，则（1）式就可以简化为：

$$I_f = \eta_{opt}\frac{E}{hc/\lambda}V_c N_{abs}\sigma(P,T)\frac{k_f}{k_f + k_{nr} + k_q X_{O_2}} \qquad (2)$$

根据 Stern-Volmer 公式，实验中仅变化氧气的含量时，由上式可得：

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \alpha X_{O_2} \qquad (3)$$

其中 I_0 为煤油荧光未受到猝灭时的强度，即氧气含量为 0 时的煤油荧光强度，α 为 Stern-Volmer 因子。也就是说根据（3）式，若实验中严格控制其他实验条件不变，仅改变氧气的摩尔分数，则理想状态下，煤油荧光的倒数应与氧气含量成正比。并可以由此确定出氧气猝灭煤油荧光的 Stern-Volmer 因子。

于是，实验中，我们将空气换成 N_2 与 O_2 的混合气，严格控制两者混合气总流量不变，流量 3L/min，煤油流量 7.5g/h，前置压力 3atm，腔体压力 1atm ICCD 门宽为 1 微秒，一次采集 300 个激光脉冲产生的荧光信号。设氧气含量为 0 时，煤油荧光信号的强度为 I_0。将不同氧气含量时的煤油荧光强度 I 与 I_0 相比，可得如图 13 所示的煤油荧光强度随氧气含量的变化关系图。

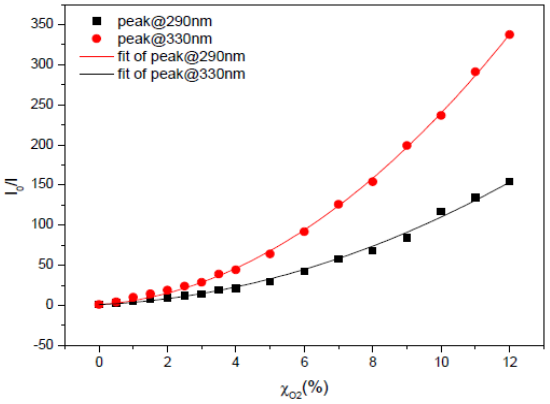

图 13　煤油荧光强度受氧气摩尔分数变化的影响

由图 13 可见，我们所用的煤油的荧光随着氧气浓度的增加被猝灭的程度是随之增大的，但不是像（3）式那样在理想状态下单纯依据 Stern-Volmer 公式线性变化，它显示出的是对线性 Stern-Volmer 公式正向偏差的变化规律，从数学上说，图中曲线属于二次函数。这说明在此过程中煤油荧光所遭遇的可能不仅仅只是某一种猝灭作用，而应是两种不同的猝灭作用叠加后的效果。因此可以对（3）式进行修正，将其修正为两种猝灭作用卷积后的二次 Stern-Volmer 公式（4），其中 α 和 β 分别代表两种不同猝灭作用的 Stern-Volmer 因子，其具体表达形式如下：

$$\frac{I_0}{I} = (1 + \alpha X_{O_2})(1 + \beta X_{O_2}) \qquad (4)$$

根据（4）式对实验数据进行拟合，结果如图 13 中实线所示。得到煤油 290nm 荧光谱峰受猝灭的 Stern-Volmer 因子分别为 1.19 和 1.75，而 330nm 荧光谱峰受猝灭的 Stern-Volmer 因子均为 0.95，拟合符合度均大于 99%，不确定度均小于 1.5%。因此，根据实验得到的这些常数可以将荧光强度与氧气分子的含量定量地联系起来，从而为实验中检测氧气分子的含量提供

可能。

对于实验中煤油荧光所受两种猝灭作用的来源，尽管根据目前的实验数据尚不能得出确定的结论，需要进一步的实验研究，但根据文献以及现有的实验数据仍可以进行合理的推测。

由分子动力学知识可知，分子荧光猝灭的主要原因是粒子间相互作用时发生的电子态能量转移，这种能量转移包含两种形式：一是荧光共振能量转移，二是近距离能量转移。前者是由于偶极相互作用导致的非接触性能量转移，不能发生电子转移，需要满足自旋选择定则，后者则是分子直接接触造成分子轨道重叠而产生的，会发生电子转移，不需遵循自旋选择定则，可以发生系间能量窜跃，也就是不同自旋多重度能级之间的跃迁。也就是说分子荧光被猝灭时能够发生不同形式的能量转移过程。对于实验中涉及的氧气对煤油荧光（其实就是芳香烃分子的荧光）的猝灭，可以根据文献[36]进行如下分析：由于分子氧的基态是个三重态，因此，在对有机分子荧光的猝灭过程中，氧气分子可以很有效地实现其反应中过渡态的三重化。另外，芳香烃类分子的单重态与三重态之间的能量差大于将三重态氧气分子激发至其单重态所需的能量（0.98eV），所以在氧气分子对煤油荧光的猝灭过程中，可以使被激发的芳香烃分子发生以下能量转移过程：

$$\begin{aligned} {}^1M^* + {}^3O_2 &\leftrightarrow {}^3(M,O_2)^* \rightarrow {}^3M + {}^1O_2{}^* \\ {}^1M^* + {}^3O_2 &\leftrightarrow {}^3(M,O_2)^* \rightarrow {}^3M + {}^3O_2 \end{aligned} \quad (5)$$

也就是说，在碰撞过程中，氧气与芳香烃分子们会形成短寿命的过渡态，在这些过渡态所处的局部激发区很可能会发生能态耦合，电子转移以及不同自旋多重度能级之间自旋禁止的系间交叉等情况，从而产生不同的能量转移通道。由此可见，在氧气对煤油荧光的猝灭实验中出现实验数据偏离理想的 Stern-Volmer 线性关系也是合理的。

▪ 3 结论

本文选择高温高压下国产RP-3型煤油为研究对象，相对系统地研究它们在高温高压下的激光诱导荧光光谱特征及其随实验参数变化的规律。确定了RP-3型气态国产煤油的荧光光谱分布，激发波长以及在空气和氮气两种不同气体环境中煤油荧光激发的线性范围；同时对两种气体环境中腔体压力以及煤油流量对煤油荧光强度的影响规律进行了研究；最后在总气体流量不变的情况下，定量研究了氧气组成对煤油荧光的影响，得到了氧气摩尔分数与煤油荧光相对强度之前的关系表达式，并分析了可能的猝灭反应机理。不仅为建立国产煤油荧光光谱的基础数据库提供了重要的实验数据，同时也为发展针对超燃状态下国产煤油类碳氢燃料定性和定量测量的PLIF技术解决了所涉及到的光谱类基础问题。

致谢

本工作是由国家自然基金委青年科学基金支持，基金批准号为 11102215。

参考文献：

[1] J. M. Seitzman, J. L. Palmer, A. L. Antonio, R. K. Hanson, Instantaneous Planar Thermometry of Shock-Heated Flows Using PLIF of OH, 31th Aerospace Sciences Meeting&Exhibit, Reno, NV, 1993, AIAA 93-0802

[2] B. K. mcMillin, J. M. Seitzman and R. K. Hanson, Comparison of NO and OH PLIF Temperature Measurements in a Scramjet Model Flow field, AIAA/SAE/ASME/ASEE 29th Joint Propulsion Conference and Exhibit, Monterey, CA, 1993, AIAA 93-2035

[3] J. L. Palmer and R. K. Hanson, PLIF Measurements of Temperature and Velocity in a Reacting Supersonic Free Jet With OH, 32th Aerospce Sciences Meeting &Exhibit, Jan 10-13, Reno, NV, 1994, AIAA 94-0618

[4] R. C. Anderson, R. E. Trucco L. F. Rubin and D. M. Swain, Visulization of hydrogen Injection in A Scramjet Engine By Simultaneous PLIF Imaging and Laser Holographic Imaging, The NASA Langley Measurement Technology Conference: Measurement Technology for Aerospace Applications in High-Temperature Environments 1992 339-354,

[5] G. Gauba, K. G Klavuhn, J. C. McDaniel, K. G Victor, R. H. Krauss and R. B. Whitehurst III, OH PLIF Velocity Measurements in a Supersonic Combustor, 33th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, 1995,AIAA 95-0296

[6] P Barker, A. Thomas, T. McIntyre, LEI Velocimetry and PLIF Thermometry of Supersonic Flow Around A Cylindrical Body, 35th Aerospace Sciences Meeting&Exhibit, Reno, NV, 1997, AIAA 97-0496

[7] J. E. Rehm and N. T. Clemens, A PIV/PLIF Investigation of Turbulent Planar Non-Premixed Flames. AIAA 97-0250 35th Aerospace Sciences Meeting&Exhibit, Reno, NV,1997

[8] 李麦亮，周进，耿辉等，平面激光诱导荧光技术在超声速燃烧研究中的应用，推进技术，2004，Vol. 25, No. 4

[9] Li Mailiang, Zhou Jin, Geng Hui, Investigations on Function of Cavity in Supersonic Combustion Using OH PLIF, 2004, AIAA 2004-3657

[10] 耿辉，翟振辰，桑艳等，利用OH-PLIF技术显示超声速燃烧的火焰结构，国防科技大学学报，2006，28（2）

[11] 关小伟，刘晶儒，黄梅生，利用平面激光诱导荧光技术测量燃烧场内NO的浓度分布，强激光与粒子束，2003，Vol. 15, No.7

[12] 关小伟，刘晶儒，黄梅生等，PLIF法定量测量甲烷-空气火焰二维温度场分布，强激光与粒子束，2005，Vol. 17, No.2.

[13] 赵建荣，陈立红，俞刚，张新宇，显示OH浓度分布图像的平面激光诱导荧光技术[J].光学技术， 2000， 26 (5)

[14] 赵建荣，杨什润，俞刚，张新宇，火焰结构的平面激光诱导荧光技术观测[J].分析测试学报， 2003 , 22(2)

[15] 杨仕润，赵建荣，俞刚，张新宇，超音速燃烧室氢氧基平面激光诱导荧光测量[J].激光技术，2004, 28(1)

[16] 张少华， 李飞， 余西龙 ，陈立红 ，张新宇， 本生火焰结构及温度分布的PLIF测量 第八届全国流动显示学术会议，厦门，2010 年8月

[17] 张少华，李飞， 余西龙， 陈立红， 张新宇，激光诱导CH荧光在燃烧诊断中初步应用 第三届高超声速科技学术会议，无锡，2010 年10月

[18] Mikaël Orain , Frédéric Grisch, Eric Jourdanneau, Bjorn Rossow, Christian Guin, Brigitte Trétout Simultaneous measurements of equivalence ratio and flame structure in multipoint injectors using PLIF C. R. Mecanique 2009 337 373－384

[19] Y.R. Hicks, R.J. Locke, R.C. Anderson, M. Zaller, H.J. Schock, Imaging fluorescent combustion species in gas turbine flame tubes: on complexities in real systems, AIAA paper 1997 N 97-2837

[20] Y.R. Hicks, R.J. Locke, R.C. Anderson, Optical measurement and visualization in high-pressure, high-temperature, aviation gas turbine combustors, NASA/TM 2000 210377,

[21] C. Löfström, H. Kaaling, M. Aldén, Visualization of fuel distributions in premixed ducts in a low-emission gas turbine combustor using laser techniques, Proc. Combust. Inst. 1996 26 2787－2793

[22] A. Arnold, R. Bombach, W. Hubschmid, A. Inauen, B. Käppeli, Fuel-oil concentration in a gas turbine burner measured with laser-induced fluorescence, Exp. Fluids 2000 29 468－477

[23] M. Orain, H. Verdier, F. Grisch, Equivalence ratio measurements in kerosene-fuelled LPP injectors using planar laser induced fluorescence, in: 13th International Symposium on Application of Laser Techniques to Fluid Mechanics, Lisbon (Portugal), June 2006, Paper 1220 26－29

[24] 马骁，何旭，王建昕，帅石金，用激光诱导荧光法测量GDI发动机缸内混合气分布，内燃机工程 第31卷 第4期 2010年

[25] 陆霄露，邓康耀 采用激光诱导荧光法测量油膜厚度的研究，内燃机学报 2008年第26卷 第1期

[26] 于善颖，刘德新，王天友，刘书亮，火花点火发动机激光诱导荧光及散射测量技术应用研究，小型内燃机与摩托车，2003年第32卷 第3期

[27] 马 骁，何旭，王建昕，用PLIF法研究缸内直喷发动机稀燃分层与当量比分层策略， 燃烧科学与技术 2010年 第16卷 第4期

[28] W. Koban , J.D. Koch, R.K. Hanson, C. Schulz Oxygen quenching of toluene fluorescence at elevated temperatures Appl. Phys. B 2005，80, 777－784

[29] J.D. Koch, J. Gronki and R.K. Hanson, “Measurements of Near-UV Absorption Spectra of Acetone and 3-pentanone at High Temperatures,” J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer 2008.109, 2037-2044

[30] S.S. Vasu, D.F. Davidson, Z. Hong, V. Vasudevan and R.K. Hanson, “n-Dodecane oxidation at high pressures: measurements of ignition delay times and OH concentration time histories”, Proceedings of Combustion Institute 2009 32 173-180

[31] P. Baranger, M. Orain, F. Grisch Fluorescence Spectroscopy of Kerosene Vapour: Application to Gas Turbines AIAA 2005-828 43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit 10 - 13 January 2005, Reno, Nevada

[32] M. Orain, P. Baranger, B. Rossow, F. Grisch Fluorescence spectroscopy of naphthalene at high temperatures and pressures: implications for fuel-concentration measurements Appl Phys B 2011 102: 163－172

[33] C. Allouis , A. Ciajolo , et al. Monitoring of fuel consumption and aromatics formation in a kerosene spray flame as characterized by fluorescence spectroscopy Chemosphere 2003，51 1097－1102

[34] M. Luong，R. Zhang, C. Schulz, V. Sick , Toluene laser-induced fluorescence for in-cylinder temperature imaging in internal combustion engines Appl. Phys. B 2008，91, 669－675

[35] W.Koban, D.J.Koch, V.Sick, N.Wermuth, K.R.Hanson, C.Schulz, Predicting LIF signal strength for toluene and 3-pentanone under engine-related temperature and pressure conditions, 2004，30th Int.Symp.on Comb.

[36] C.Schulz,V,Sick,Tracer-LIF diagnostics: quantitative measurement of fuel concentration,temperature and fuel/air ratio in practical combustion systems Proceedings of Combustion Institute 2005 31 75-121

THE LASER INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY OF RP-3 KEROSENE

Shaohua Zhang，Xilong Yu，Lihong Chen，Xinyu Zhang
(Institute of Mechanics，Chinese Academy of Sciences，Beijing 100190，China)

Abstract Temporal evolution of RP-3 kerosene fluorescence was explored by ns time resolved LIF (laser induced fluorescence) spectroscopy both in air and in pure nitrogen. The effective lifetimes and dependences on cell pressure of the fluorescence signals were also obtained under the both circumstances. The experimental results show that the fluorescence of RP-3 kerosene own shorter effective lifetimes, stronger quenching and different pressure dependences in comparing with other kerosene. At the last part, a new pattern gas-phase oxygen quenching of kerosene fluorescence was observed and analyzed. It provided useful guidance for the next on-line quantitative local equivalence ratio measurements or the kerosene PLIF imaging in supersonic combustion.

Key words Laser Induced Fluorescence (LIF)； RP-3 kerosene；Quenching