

УДК 535.34

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ ПО ПОГЛОЩЕНИЮ ИЗЛУЧЕНИЯ УФ-СВЕТОДИОДА

И. В. Николаев, В. Н. Очкин, Ф. Ю. Хаджийский,
С. Н. Цхай, В. Ф. Чиркин

С применением УФ-светодиода по спектру поглощения в области 260–270 нм измерена концентрация озона, образующегося в атмосфере при облучении светом ртутной лампы. Чувствительность измерений составила по коэффициенту поглощения $k = 8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$, по концентрации озона $\sim 3 \text{ ppbv}$.

Ключевые слова: УФ-светодиод, озон, абсорбционная спектроскопия.

Введение. Исследованию и измерению концентрации озона в атмосфере посвящено большое количество работ, что обусловлено его уникальными свойствами. С одной стороны, атмосферный озон поглощает ультрафиолетовое излучение солнца, вредное для живых клеток, а применения его в химических технологиях, биологии и медицине, сельском хозяйстве и пр. очень широки. В то же время сам озон является сильно токсичным веществом, способным убивать живые организмы. В Российской Федерации это вещество отнесено к первому, самому высокому классу опасности вредных веществ. Предельно допустимая концентрация составляет 0.1 мг/м^3 или 50 ppb [1].

В настоящее время разработан целый ряд методов для измерения концентрации озона, основанных на хемилюминесцентном анализе, на поглощении излучения в УФ-области, а также электрохимические методы. Хемилюминесцентные методы обладают высокой чувствительностью и быстродействием, но применение твердотельных люминофоров требует частой калибровки, а в случае газообразных люминофоров необходимо обеспечивать постоянную подкачку газа. Электрохимические методы обеспечивают высокую чувствительность, но обладают низкой селективностью.

Наиболее распространенный метод измерения озона по поглощению УФ-излучения преимущественно проводят с излучением ртутной лампы низкого давления, в которой $\sim 80\%$ интенсивности может приходиться на линию 253.7 нм , совпадающую с максимумом полосы поглощения Хартли [1]. На этом принципе построен ряд приборов, облада-

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: tskhai@lebedev.ru.

ющих высокой чувствительностью и быстродействием. В [2] описывается миниатюрный прибор для персонального пользования с чувствительностью 1.5 ppbv, основанный на модификации стандартного прибора (2VTechnologies, model 202).

Применяют также другие источники УФ-излучения. В [3] измерения озона осуществлялись оптоакустическим методом при поглощении четвертой гармоники Nd:YAG лазера, $\lambda = 266$ нм. Чувствительность оказалась 0.1 ppbv за 20 с накопления.

При использовании узкополосного источника УФ-излучения возможны погрешности, возникающие при поглощении другими молекулами (I_2 [4], ClO [5], SO₂ [6], ряд органических соединений). В этом случае необходимо применение дополнительных приспособлений для выделения чистого озона, например, с помощью химических методов.

Селекцию молекулы озона можно осуществлять по спектру поглощения с применением широкополосного или перестраиваемого источника света. Для повышения чувствительности измерений по поглощению успешно применяют высокочастотный резонатор в качестве многопроходной кюветы, позволяющий существенно увеличить длину оптического пути. В таких системах высокую чувствительность демонстрируют измерения с диодными лазерами. В [7] измерения содержания озона проводились по затуханию излучения диодного лазера (404 нм) в резонаторе с зеркалами, имеющими коэффициент отражения 0.999965. Измерялась концентрация молекул NO₂, образующихся в результате химической реакции O₃ и NO. Точность измерений озона составляла 26 pptv.

Активно также применяются широкополосные источники света, такие как Хе лампы и светодиоды. В [8] с применением 75 Вт Хе лампы и внешнего резонатора с коэффициентами отражения зеркал 99.8% проводились измерения сечений поглощения газов, в том числе и озона, в области 335–375 нм.

Большой потенциал имеют светодиоды для создания легких, компактных приборов с низким энергопотреблением. Число работ с применением светодиодов в газоанализе в последнее десятилетие неуклонно растет (см. [9, 10]). Проигрывая системам с диодными лазерами в спектральной плотности излучения, схемы с применением светодиодов демонстрируют чувствительности [11], сравнимые с лучшими лазерными результатами [12]. При этом светодиоды имеют и принципиально новые возможности, связанные с расширением спектрального диапазона в область УФ, недоступную пока диодным лазерам.

Практически, однако, измерения концентрации озона с применением светодиодов пока ограничивались видимым и ближним УФ-диапазоном. В [13] проводились измерения NO₂ и O₃ с применением светодиодов, излучающих в областях 442, 525 и 850 нм,

по изменению на этих длинах волн прозрачности хроматографической пластины с чувствительностью определения озона 0.42 ppbv. В [14] измерялись сечения поглощения озона с применением трех светодиодов (365, 405 и 455 нм) с внешними высокочастотными резонаторами с точностью 2% в области 350–470 нм, где величина сечения поглощения не превышает 10^{-22} см². В [2] упоминается, что для измерения концентрации озона в качестве источника применялся светодиод, излучающий в области 255 нм, но по оценкам авторов уровень шума в этом случае был в 100 раз выше, чем в экспериментах с ртутной лампой.

В настоящей работе проводятся измерения концентрации озона по спектру поглощения излучения светодиода в области 265 нм, близкой к максимуму сечения поглощения полосы Хартли, с помощью простой однопроходной оптической кюветы без применения химических процедур.

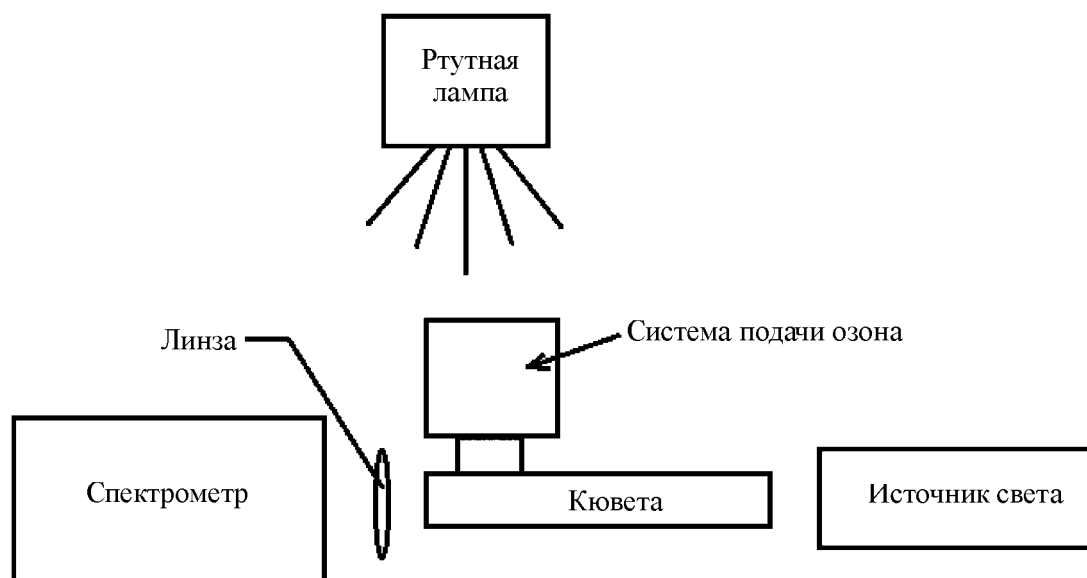


Рис. 1: Схема экспериментальной установки.

Экспериментальная установка. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. В качестве источника использовался светодиод UVTOP 265, имеющий максимум излучения на длине волны 267 нм. Излучение проходило через кювету из нержавеющей стали длиной 50 см, закрытую с двух сторон кварцевыми окошками. На выходе из кюветы излучение фокусировалось в световод, соединенный со спектрометром SOLARTTISL40-2-1024 USB со встроенным ПЗС приемником, который выводил данные на ПК. Спектральное разрешение $\Delta\lambda = 1.4$ нм.

Озон нарабатывался в воздухе под действием УФ-излучения ртутной лампы высокого давления ПРК-2. С помощью вентилятора воздух с повышенной концентрацией озона прокачивался через кювету. Для определения интенсивности светодиода без поглощения (базовая линия) в кювету напускался чистый азот, в котором потери излучения при рассеянии Рэля практически совпадают с потерями в воздухе.

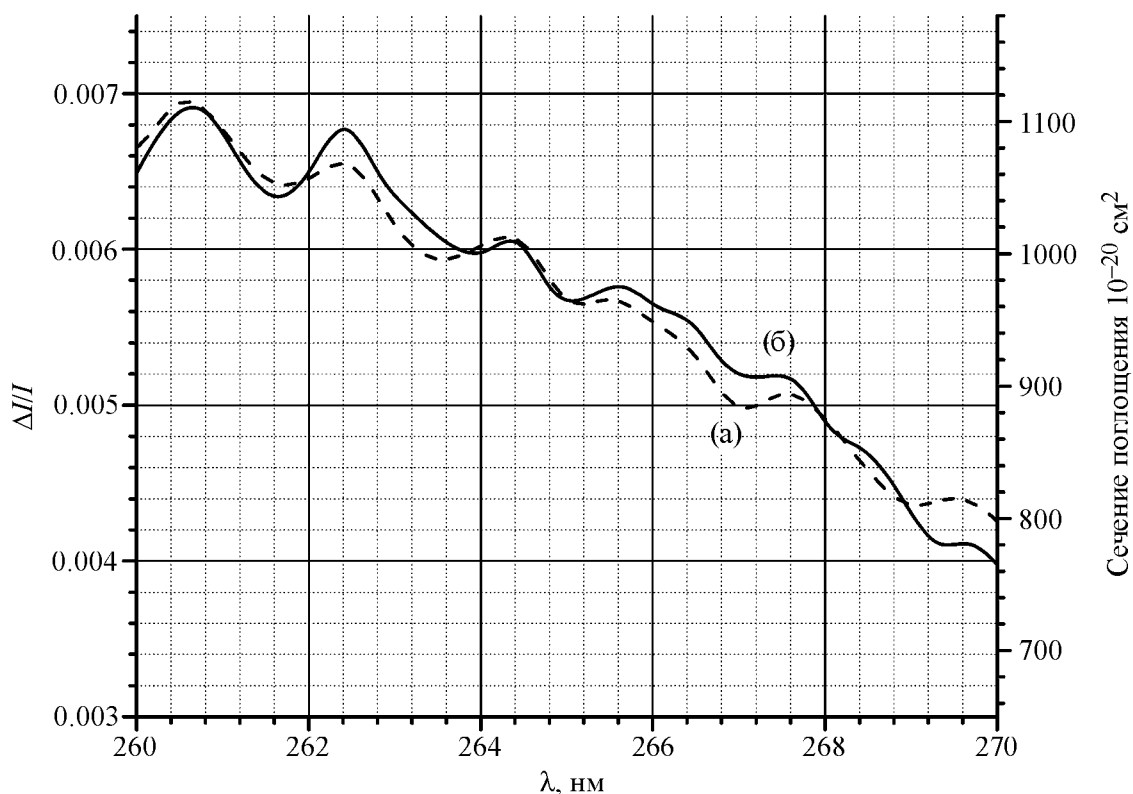


Рис. 2: Спектр поглощения воздуха (а) и сечение поглощения озона (б) [15].

Результаты. На рис. 2 представлен спектр поглощения в воздухе с озоном, нарабатываемым в результате облучения ртутной лампой. Там же приведено сечение поглощения озона [15, 16].

На длине волны светодиода 267 нм сечение поглощения $s \approx 9 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ [15], измеренный коэффициент поглощения составляет $k = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ при времени регистрации ~ 10 с. Соответственно, концентрация озона составляет $N = k/s = 6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} = 21 \text{ ppb}$.

Оценка чувствительности измерений проводилась по методу Аллана [17]. На рис. 3 приведен график квадратного корня из дисперсии Аллана коэффициента поглощения. Из графика видно, что оптимальное время усреднения составляет ~ 1.5 мин, при этом чувствительность измерений по коэффициенту поглощения соответствует

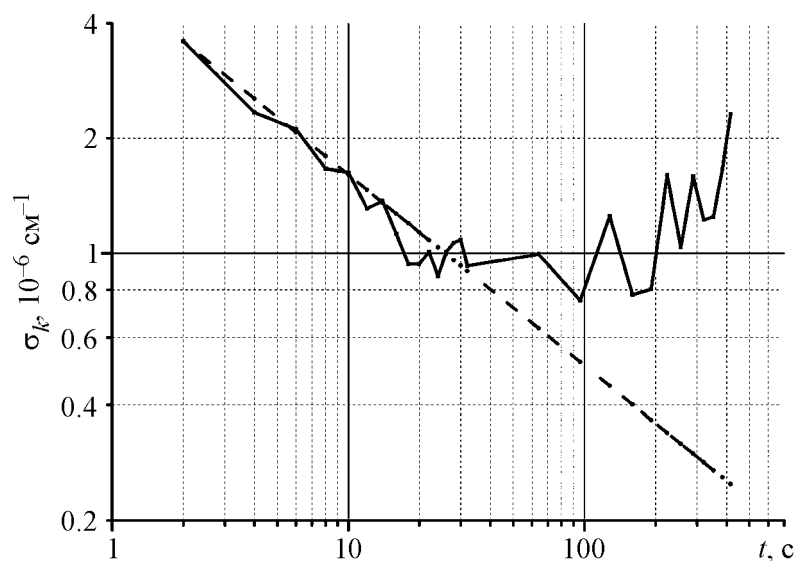


Рис. 3: Квадратный корень из дисперсии Аллана для измерения коэффициента поглощения. Пунктирная линия соответствует поведению нормального шума.

$k = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, что соответствует чувствительности по концентрации измерения озона ~ 3 ppbv.

Заключение. С применением УФ-светодиода с излучением в области 260–270 нм измерен спектр поглощения озона, образующегося в атмосфере при облучении светом ртутной лампы непрерывного действия высокого давления. Хорошая корреляция измеренных коэффициентов поглощения с данными по сечениям поглощения говорит о высокой селективности детектирования O_3 . В такой простейшей схеме чувствительность измерений составила по коэффициенту поглощения $k = 8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, по концентрации озона ~ 3 ppbv, т.е. существенно меньше ПДК.

Работа проводилась при поддержке грантов РФФИ 10-02-01111-а, 11-08-01127-а; Программы “Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения” Отделения Физических Наук РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. В. Лунин, М. П. Попович, С. Н. Ткаченко, *Физическая химия озона* (МГУ, Москва, 1998).
- [2] P. C. Andersen, C. J. Williford, and J. W. Birks, *Anal. Chem.* **82**, 7924 (2010).

- [3] T. Ajtai, A. Filep, A. Varga, et al., *Appl. Phys. B* **101**, 403 (2010).
- [4] A. Saiz-Lopez, R. W. Saunders, D. M. Joseph, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **4**, 1443 (2004).
- [5] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, et al., in JPL Publication 06-2 (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2006); S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, et al., in JPL Publication 10-6 (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2011). <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
- [6] D. Blackie, R. Blackwell-Whitehead, G. Stark, et al., *J. Geophys. Res. E* **116**, E03006 (2011).
- [7] R. A. Washenfelder, N. L. Wagner, W. P. Dube, S. S. Brown, *Environ. Sci. Tech.* **45**, 2938 (2011).
- [8] J. Chen, D. S. Venables, *Atmos. Meas. Tech.* **4**, 425 (2011).
- [9] S. Ball, R. Jones, in *Cavity ring-down Spectroscopy. Techniques and applications*, Ed. by G. Berden, R. Engeln (Wiley, 2009), Chap. 3, p. 57.
- [10] R. Thalmanl and R. Volkamer, *Atmos. Meas. Tech.* **3**, 1797 (2010).
- [11] P. L. Kebabian, E. C. Wood, S. C. Herndon, and A. Freedman, *Environ. Sci. Technol.* **42**(16), 6040 (2008).
- [12] I. V. Nikolaev, V. N. Ochkin, M. V. Spiridonov, and S. N. Tskhai, *Laser Phys.* **21**(12), 2088 (2011).
- [13] S.-I. Ohira, P. K. Dasgupta, K. A. Schug, *Anal. Chem.* **81**, 4183 (2009).
- [14] J. L. Axson, R. A. Washenfelder, T. F. Kahan, et al., *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **11**, 21655 (2011).
- [15] L. T. Molina, M. J. Molina, *J. Geophys. Res.* **91**, 14501 (1986).
- [16] J. Malicet, D. Daumont, J. Charbonnier, et al., *J. Atmos. Chem.* **21**, 263 (1995).
- [17] P. Werle, R. Mucke, F. Slemr, *Appl. Phys. B* **57**, 131 (1993).

Поступила в редакцию 15 мая 2012 г.