

Д.В. Дмитриев, Ю.А. Поплавский, Л.Н. Сеница, Ю.А. Матульян, А.П. Щербаков

# Спектр поглощения диоксида азота (NO<sub>2</sub>) в диапазоне 3900–8000 Å

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 7.06.2002 г.

Создан дифракционный спектрометр с фотоэлектрической системой регистрации на основе ПЗС-линейки. Спектрометр обладает спектральным разрешением 0,3 Å в видимой области спектра. Отношение сигнала к шуму при 1000 накоплениях (по  $3 \cdot 10^{-2}$  с) достигает  $2 \cdot 10^4$ . На спектрометре зарегистрирован спектр поглощения NO<sub>2</sub> в области 390 – 850 нм.

## Введение

Диоксид азота играет важную роль в фотохимии атмосферы, в образовании парникового эффекта и является одним из самых распространенных газов, загрязняющих атмосферу в результате промышленной деятельности. Концентрация естественного содержания NO<sub>2</sub> в атмосфере составляет примерно 10 ppb, поэтому для его измерения в воздухе необходимо использовать наиболее сильные полосы поглощения. Такими полосами могут быть электронные полосы в видимой области спектра. Спектры поглощения NO<sub>2</sub> в видимой области являются чрезвычайно сложными, образованными переходами между четырьмя электронными состояниями, взаимодействующими друг с другом.

В работе [1] выделено 407 колебательно-вращательных полос в диапазоне 12117–24563 см<sup>-1</sup>, зарегистрированных при низкой вращательной температуре, полученной при адиабатическом охлаждении молекул в сверхзвуковой струе. При комнатной температуре вращательная структура полос перекрывается, и разрешить ее не представляется возможным.

В описываемом эксперименте спектр поглощения NO<sub>2</sub> зарегистрирован в видимой области спектра со спектральным разрешением 0,3 – 0,4 Å.

## 1. Описание экспериментальной установки

Измерения спектра поглощения NO<sub>2</sub> проводились на спектрофотометре, функциональная схема которого представлена на рис. 1.

В качестве источника излучения для регистрации спектров поглощения NO<sub>2</sub> применялась галогеновая лампа (50 Вт). В эксперименте использовался одноканальный спектрофотометр, поэтому очень важно для корректного использования закона Бутгера–Ламберта–Бера устранить влияние окон кюветы на результаты измерений. С этой целью использовались пустая кювета из кварца длиной 5 см и такая же кювета с NO<sub>2</sub>. Фокусное расстояние кварцевых линз равнялось 7,5 см. Спектральный прибор – дифракционный спектрограф ДФС-452 с фокусным расстоянием 1 м и дифракционной решеткой 1200 штр./мм, работающей в первом порядке дифракции. Для устранения вторых порядков дифракции и уменьшения рассеяния в спектрографе применялись цветные оптические стекла (ГОСТ 9411-66).

В качестве системы регистрации использовалось фоторегистрирующее устройство на основе ПЗС-линейки Sony ILX511.

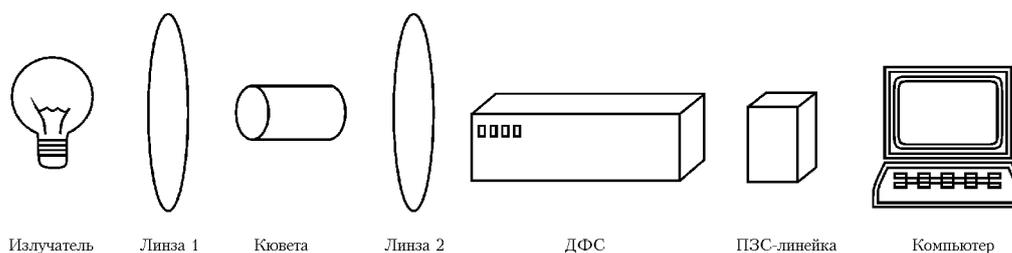


Рис. 1. Функциональная схема спектрофотометра

### 1.1. Фоторегистрирующее устройство на основе ПЗС-линейки Sony ILX511

Использование многоэлементного фотоприемника позволяет регистрировать с помощью спектрографа достаточно широкие участки спектра. Ниже приведены основные технические характеристики фоторегистрирующего устройства на основе ПЗС-линейки Sony ILX511.

Диапазон (экспозиция), мс	регулировки	времени	накопления
.....	.....	.....	от 30 до 10000
Общее количество ячеек	.....	.....	2088
Количество рабочих ячеек	.....	.....	2048
Общая длина линейки, мм	.....	фоточувствительной части	.....
.....	.....	.....	28
Размер одного элемента, мкм	.....	.....	14×200
Диапазон рабочих температур, °С	.....	.....	от –30 до + 60
Рабочая частота считывания не более, МГц	.....	.....	2

Структурная схема устройства управления ILX511 изображена на рис. 2. Запускающий сигнал поступает на вход таймера, который отсчитывает необходимое время и задает временной отрезок накопления оптического сигнала. Реальное время оптического накопления (экспозиция) равно суммарному времени отсчета таймером и времени считывания информации с линейки, которое происходило в предыдущем рабочем цикле. После отработки таймера включается режим чтения данных, т.е. включается генератор тактовых синхроимпульсов чтения ячеек ПЗС-линейки. Для нормальной работы SONY ILX511 необходимо не менее 2088 импульсов с частотой следования не более 2 МГц. Из 2088 импульсов рабочими являются 2048. Эти же импульсы во время чтения, одновременно с аналоговым сигналом с линейки, поступают на компьютер через 12-разрядный аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Первые 32 и последние 8 элементов являются неинформативными, или «затемненными», и позволяют учиты-

вать уровень «нуля». С 33-го по 2080-й элементы являются информативными.

В данном устройстве предусмотрена возможность управления запуском внешнего устройства (импульсные источники, лазеры и т.д.) как в одиночном, так и в циклическом режимах. В обоих случаях сигнал формируется в начале рабочего цикла. При использовании внешнего запуска (генератор, кнопка запуска и т.д.) допускаются режим одиночного запуска импульса и использование внешнего таймера. Выдача информации на компьютер происходит на последней стадии рабочего цикла.

Данные на компьютер передаются двумя сигналами. Первый сигнал является аналоговым и передает изображение, полученное с ПЗС-линейки. Второй сигнал представляет собой последовательность импульсов, синхронизированных с выводом сигналов с каждого элемента ПЗС-линейки, идущих с аналогового выхода. Временная диаграмма рабочего цикла устройства изображена на рис. 3.

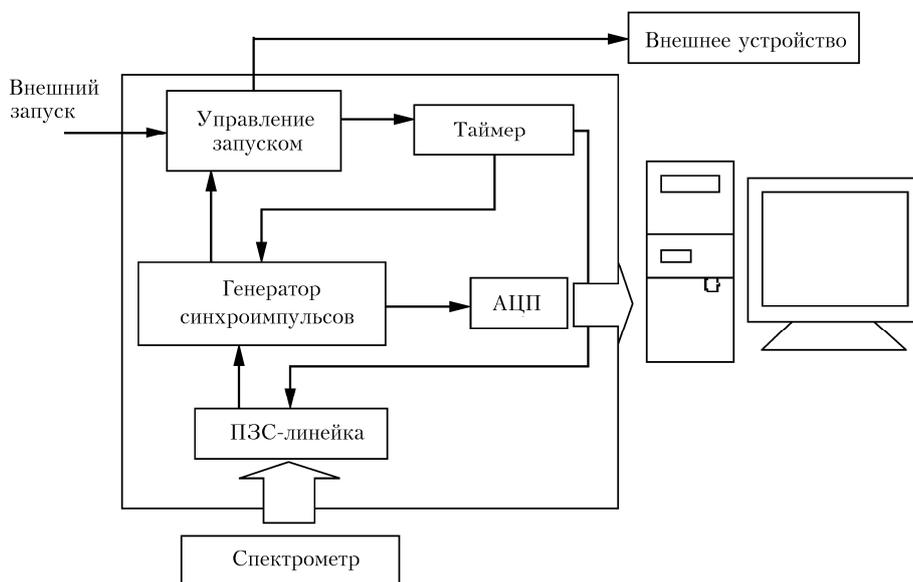


Рис. 2. Функциональная схема фоторегистрирующего устройства

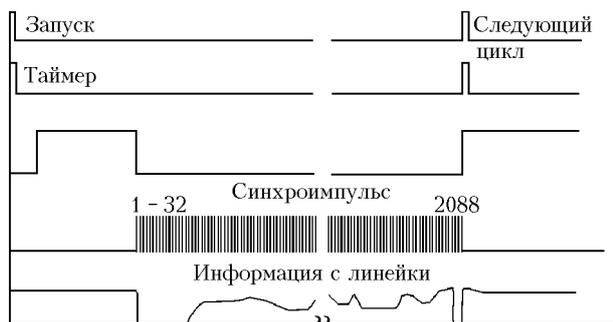


Рис. 3. Временные диаграммы рабочего цикла ПЗС-линейки Sony ILX511

### 1.2. Градуировка частотной шкалы

Градуировка спектрометра по длинам волн осуществлялась по линиям излучения ртути и неона. Для этого использовались две лампы: ртутная (ДРГС-12) и неоновая (ТН-0.5). Выбор данных ламп связан с тем, что они

обладают спектрами с хорошо известными линиями излучения в области 2200–10000 Å, тем самым перекрывая весь диапазон спектральной чувствительности ПЗС-линейки – Sony ILX511.

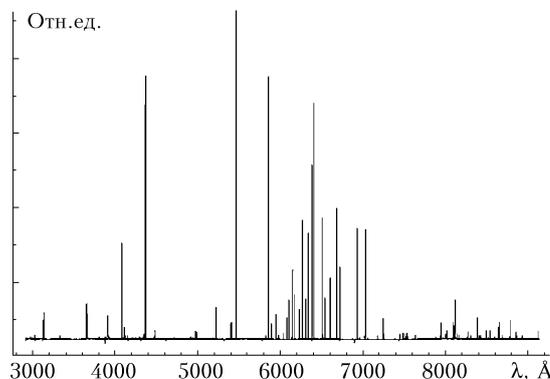


Рис. 4. Комбинированный спектр излучения Hg- и Ne-ламп в области 2950 – 9100 Å

Так как на линейку одновременно попадает участок спектра шириной порядка 200 Å, то для определения частотной шкалы весь диапазон требовалось делить на поддиапазоны, чтобы в каждом присутствовало не менее двух известных линий излучения Hg или Ne. Первоначально был выбран поддиапазон с большим количеством линий излучения, чтобы впоследствии их можно было интерпретировать. Необходимым условием полной градуировки частотной шкалы являлось перекрытие всех спектральных поддиапазонов. На рис. 4 приведен комбинированный спектр излучения Hg и Ne в области 2950 – 9100 Å, состоящий из 35 поддиапазонов.

Спектры излучения приведены так, чтобы иметь общую картину всего «рабочего» диапазона спектра. Линейная дисперсия для поддиапазонов изменяется в пределах от 190 до 240 Å на длину линейки, равную 2,8 см, с дифракционной решеткой 1200 штр./мм. Величина шума по отношению к сигналу достигала 0,0005 при 1000 накоплениях и вычитании систематической ошибки в каждом спектральном диапазоне при разных экспозициях.

#### Параметры спектрометра

Спектральный диапазон, Å . . . . . 2950 – 9100  
 Спектральный поддиапазон регистрации одного кадра, Å . 190–240  
 Спектральное разрешение, Å . . . . . 0,1  
 Точность градуировки частотной шкалы, Å . . . . . не хуже 0,15  
 Отношение сигнала к шуму при 1000 накоплениях . . . . . 20000

## 2. Регистрация спектра поглощения NO<sub>2</sub>

Регистрация спектра поглощения NO<sub>2</sub> осуществлялась при температуре 293 К в кювете из кварца длиной 5 см при давлении газа несколько торр. Общая длина пути луча в атмосфере, включая путь внутри спектрометра, составляла 5 м. Измерение спектра поглощения NO<sub>2</sub> проводилось в области 3900–8000 Å с разрешением 0,3–0,4 Å.

Двуокись азота была получена термическим разложением азотнокислого свинца:



Первоначально регистрировались собственные шумы линейки при выбранной экспозиции. Запись производилась при выключенных источниках излучения. В дальнейшем эти шумы можно вычитать из спектров как систематическую ошибку, что позволит увеличить соотношение сигнал-шум.

Следующим этапом являлась регистрация спектра излучения галогеновой лампы, проходящего через пустую кювету без NO<sub>2</sub>, что необходимо для последующего устранения влияния кюветы. После записи спектра падающего излучения из него вычитались собственные шумы линейки и подложка («нуль»). Полученный сигнал – это падающее излучение  $I_0$  в законе Бугера–Ламберта–Бера

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\kappa(\nu) CL],$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света,  $I$  – интенсивность прошедшего света;  $\kappa(\nu)$  – коэффициент поглощения;  $C$  – концентрация газа;  $L$  – длина поглощающего слоя.

Далее, вместо пустой кюветы помещали кювету с диоксидом азота. После записи спектра падающего излучения из него вычитались собственные шумы линейки и подложка. В данном случае полученный сигнал – это прошедшее излучение  $I$  в законе Бугера–Ламберта–Бера.

Зарегистрированный спектр поглощения NO<sub>2</sub> характеризуется чрезвычайно большим поглощением в видимой области спектра. Ослабление излучения в области 4000–5000 Å достигает 95% даже при использовании 5-см кюветы (рис. 5), затем поглощение плавно уменьшается при продвижении в область больших длин волн. Спектр сильно изрезан, достаточно регулярные интервалы между вибронами полиадами облегчают его выделение на фоне других газов и аэрозольного поглощения при атмосферных наблюдениях [2]. Сопоставление полученных нами экспериментальных результатов с результатами, опубликованными в статье [3], показывает, что картина спектра аналогична, т.е. формы спектров идентичны. Вандале [3] указывает на использование Фурье-спектрометра с длинами поглощающей трассы, равными 20,8 и 60,7 м. Нами использовался спектрофотометр с длиной кюветы 5 см, однако высокое отношение сигнал-шум (2000) позволило зарегистрировать такие же слабые линии поглощения. Использование разрешения 0,3 Å вместо 1 Å в [3] обеспечило регистрацию более тонкой структуры спектра (см. рис. 5).

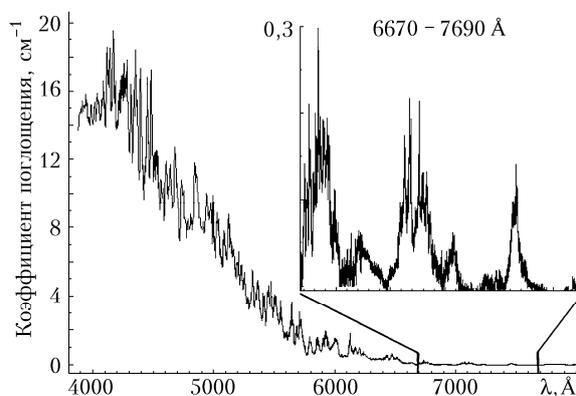


Рис. 5. Спектр поглощения NO<sub>2</sub> в области 3900 – 8000 Å

Полученный спектр позволил уточнить концентрацию NO<sub>2</sub> в кювете. На линии с длиной волны 7105,73 Å из статьи [3] взят коэффициент поглощения  $\alpha$ , равный  $0,07 \cdot 10^{19}$  см<sup>2</sup>/мол. Зная оптическую плотность и длину поглощающей кюветы  $L$ , из закона Бугера–Ламберта–Бера находим концентрацию

$$C = \ln \frac{I_0}{I} / (L\alpha),$$

которая оказалась равной  $1,45 \cdot 10^{18}$  мол/см<sup>3</sup>.

Анализ спектра поглощения NO<sub>2</sub> показал, что при длине поглощающей кюветы 5 см предельное значение измеряемой концентрации равно 380 ppb. Если увеличить атмосферную трассу до 100 м, то минимальная измеряемая концентрация составит 160 ppb (предельно допустимая концентрация в атмосфере 170 ppb).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-32512).

1. Persch G., Mehdizadeh E., Demtröder W., Zimmermann Th., Köppl H., Cederbaum L.S. Vibronic level density of excited NO<sub>2</sub>-states and its statistical analysis // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1988. V 92. P. 312–318.
2. Orphal J., Dreher S., Voigt S., Burrows J.P., Jost R., Delon A. The near-infrared bands of NO<sub>2</sub> observed by high-resolution Fourier-transform spectroscopy // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. N 23. P. 10217–10222.

3. Vandaele A.C., Hermans C., Simon P.C., Carleer M., Colin R., Fally S., Merienne M.F., Jenouvrier A. and Coguard B. Measurements of the NO<sub>2</sub> absorption cross-sections from 42000 cm<sup>-1</sup>

to 10000 cm<sup>-1</sup> (238–1000 nm) at 220 K and 294 K // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 1998. V. 59. N 3–5. P. 171–184.

*D.V. Dmitriev, Yu.A. Poplavskii, L.N. Sinita, Yu.A. Matul'an, A.P. Shcherbakov.* **NO<sub>2</sub> absorption spectrum in the range of 3900–8000 Å.**

A grating spectrometer with photoelectric registration based on a photodiode linear array is created. Spectral resolution of the spectrometer in the visible region is 0.3 Å. Signal-to-noise ratio is  $2 \cdot 10^4$  with summation of 1000 pulses ( $10^{-3}$  s). Absorption spectrum of NO<sub>2</sub> was recorded with the spectrometer in 390 – 850 nm region.