

**М.Ю. Аршинов, Б.Д. Белан, О.А. Краснов, В.К. Ковалевский, В.А. Пирогов,  
А.П. Плотников, Г.Н. Толмачев, А.В. Фофонов**

## **Сравнение ультрафиолетового и хемилюминесцентного озонометров**

*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 13.05.2002 г.

Проведено сопоставление двух озонометров – Модель-49 (Thermo Environmental Instruments Inc., США) и 3-02П, работающих на разных принципах. Выявлено, что Модель-49 в 2–3 раза завышает концентрацию озона в реальной атмосфере. Это происходит за счет микродисперсной фракции аэрозоля, которая вносит дополнительный вклад в показания прибора. Поэтому, применяя озонометр Модель-49 в реальной атмосфере, необходимо использовать дополнительный фильтр либо проводить коррекцию показаний на величину концентрации микродисперсной фракции.

Биологическими и медицинскими исследованиями показано [1], что озон в тропосфере является сильнодействующим ядом, обладающим как общетоксическим действием, так и рядом других свойств, таких как мутагенность, канцерогенность, радиометический эффект (действие на кровь подобно ионизирующей радиации). По степени токсичности, при прямом воздействии на человека и животных, озон превосходит такой известный яд, как синильная кислота. Он также является мощнейшим окислителем, разрушающим резину, каучук, окисляющим многие металлы, даже платиновой группы [2]. Такое многообразие возможных отрицательных последствий от увеличения концентрации тропосферного озона как для человека, так и для окружающей среды приводит к необходимости постоянного контроля его концентрации, особенно в приземном слое воздуха.

В современных системах мониторинга для измерения концентрации озона в атмосферном воздухе наиболее широкое применение нашли приборы, основанные на хемилюминесценции и поглощении УФ-излучения озоном. При этом в научной литературе периодически возникает дискуссия о целесообразности использования того или иного метода. Причем сторонники ультрафиолетового и хемилюминесцентного методов составляют примерно равные группы. Эта дискуссия имеет достаточно принципиальный характер, так как в атмосферном воздухе одновременно с озоном могут присутствовать и другие газовые примеси, аэрозольные частицы различного размера, которые могут вносить свой вклад в показания приборов. Следовательно, от избирательности каждого из методов будет зависеть корректность или точность измерений, а соответственно, и сопоставимость результатов.

С июля 1997 г. ИОА СО РАН совместно с Институтом исследования окружающей среды (Цукуба, Япония) начал самолетный мониторинг парниковых газов, в число которых был включен и тропосферный

озон. В ИОА СО РАН для измерения озона используется хемилюминесцентный озонометр 3-02П, разработанный и изготовленный в ЗАО «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург, Россия). Японская сторона остановила свой выбор на ультрафиолетовом озонометре Модель-49 Thermo Environment Inc. (США). Уже в первых полетах выяснилось, что между получаемыми синхронно обоими приборами данными наблюдаются достаточно большие расхождения, превышающие коридоры погрешностей приборов. Эти расхождения не имеют какого-то систематического характера. Поэтому авторами данной статьи была предпринята попытка сравнить лабораторные и натурные испытания приборов для выяснения причин появления различий в их показаниях. В настоящей статье приводятся результаты, полученные в ходе проведенных экспериментов.

Вначале приборы были протестированы с помощью образцового генератора ГС-2, который изготовлен в ЗАО «ОПТЭК» и аттестован как поверочное средство во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург). Оба озонометра подключались через тройник, как показано на рис. 1.

Генератор на входе имеет фильтр, хорошо очищающий воздух, поэтому обогащенная озоном смесь, поступающая затем синхронно в озонометры, не содержит никаких дополнительных примесей. Результаты синхронных измерений в диапазоне 0–250 мкг/м<sup>3</sup> представлены на рис. 2. Поскольку приборы выдают показания в различных единицах: 3-02П – в мкг/м<sup>3</sup>, Модель-49 – в млрд<sup>-1</sup>, то на графике сохранены исходные единицы. Напомним, что 1 млрд<sup>-1</sup> ≈ 2 мкг/м<sup>3</sup>.

Из рис. 2 видно, что при подаче на оба прибора эталонной смеси их показания совпадают в пределах коридоров ошибок. Относительная погрешность 3-02П не превышает 15%, Модель-49 – 10%. Следовательно, при работе от образцового генератора оба прибора дают почти идентичные результаты.

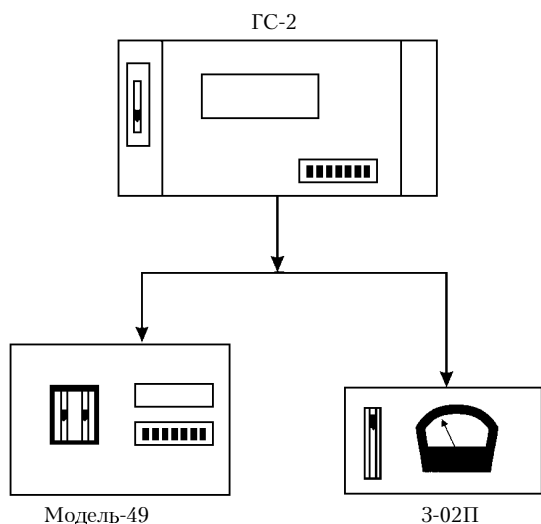


Рис. 1. Схема калибровки озонометров

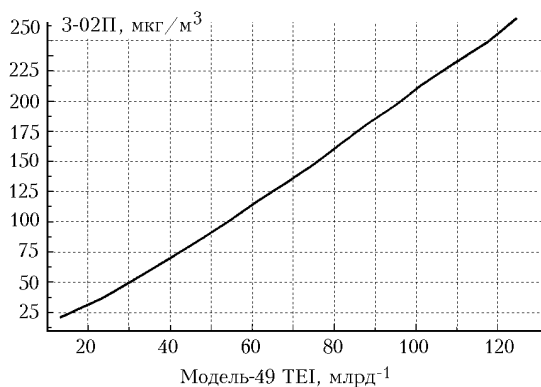


Рис. 2. Показания озонометров 3-02П и Модель-49 в зависимости от концентрации смеси, генерируемой ГС-2

Затем оба прибора были включены в состав ТОР-станции [3], с помощью которой осуществляется круглосуточный и круглогодичный мониторинг состава воздуха в районе Томского академгородка. Фрагмент измерений концентрации озона в марте 2001 г. обоими приборами показан на рис. 3.

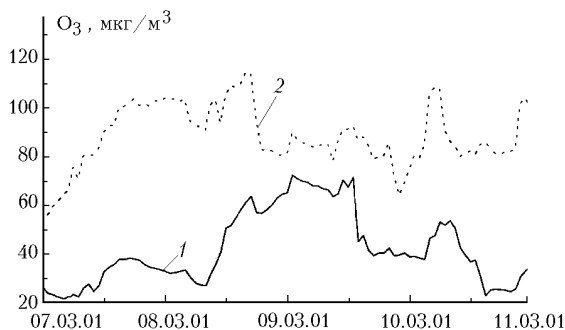


Рис. 3. Концентрации озона, измеренные хемиллюминесцентным (1) и ультрафиолетовым (2) озонометрами

Данные озонометра Модель-49 пересчитаны в  $\text{мкг}/\text{м}^3$ . Из рис. 3 видно, что ультрафиолетовый озо-

нометр Модель-49 показывает значения концентрации в 2–3 раза выше, чем хемиллюминесцентный 3-02П. И лишь в отдельные периоды (день 9 марта 2001 г.) их показания отличаются всего в 1,2–1,5 раза. При этом из рис. 3 видно, что оба прибора хорошо отражают суточный ход концентрации озона, его синоптические и мезомасштабные вариации.

Отмеченные на рис. 3 различия в показаниях приборов наблюдались в течение нескольких месяцев измерений. Причем приборы периодически поверялись от генератора озона ГС-2 по схеме на рис. 1, и во всех случаях получалась кривая, близкая к приведенной на рис. 2. Можно было предположить, что какой-то прибор вышел из строя, но замена одного прибора на другой того же типа не дала ответа на вопрос о расхождении показаний. Стало ясно, что, либо озонометр Модель-49 завышает концентрации озона при измерении в реальной атмосфере путем регистрации еще какой-то дополнительной примеси воздуха, либо озонометр 3-02П занижает концентрацию за счет гашения люминесценции датчика также какой-то малой компонентой воздуха. Анализ различий в показаниях за несколько месяцев измерений привел к выводу, что амплитуда расхождений, как правило, увеличивается днем и уменьшается ночью. Однако ответа на вопрос, какой из приборов фиксирует концентрацию озона не достоверно, это не дало.

В один из дней измерений в пункт, где располагались оба озонометра, поступила воздушная масса, обогащенная дымом от лесных пожаров. В этом случае, как правило, концентрация озона падает до нуля, так как он быстро расходуется в реакциях с аэрозольными частицами [4]. Озонометр 3-02П отреагировал на поступление дыма адекватно: его показания уменьшились до нуля. Ультрафиолетовый – Модель-49, наоборот, начал показывать очень высокие концентрации озона (300–400  $\text{млрд}^{-1}$ ), чего по физическим законам не должно быть. Это стало поводом для тестирования Модели-49 дымовым аэрозолем.

Для проверки того, как озонометры реагируют на дым, была собрана схема, представленная на рис. 4, где ДСА – диффузионный спектрометр аэрозоля конструкции ИХКГ СО РАН. Установка размещалась в аэрозольной камере. В качестве аэрозоля использовался дым от сигарет и папирос. На рис. 5 представлены показания озонометров в  $\text{мкг}/\text{м}^3$  в зависимости от счетной концентрации аэрозоля в камере.

Из рис. 5 видно, что озонометр Модель-49, когда в камере нет озона, а есть аэрозоль, начал фиксировать псевдоозон. Причем чем выше была концентрация аэрозольных частиц, тем выше показания прибора. Озонометр 3-02П, независимо от концентрации, устойчиво давал нулевые значения. При этом из рис. 5 следует, что отклик озонометра Модель-49 зависит от типа дыма. Сигаретный дым приводит к существенно большему завышению показаний, чем папиросный. Поскольку сигаретный и папиросный дымы образуются при различной температуре сжигания табака, 700 и 500 °С соответственно, то у них

должен быть и различный дисперсный состав [5]. Это подтверждают и данные рис. 6.

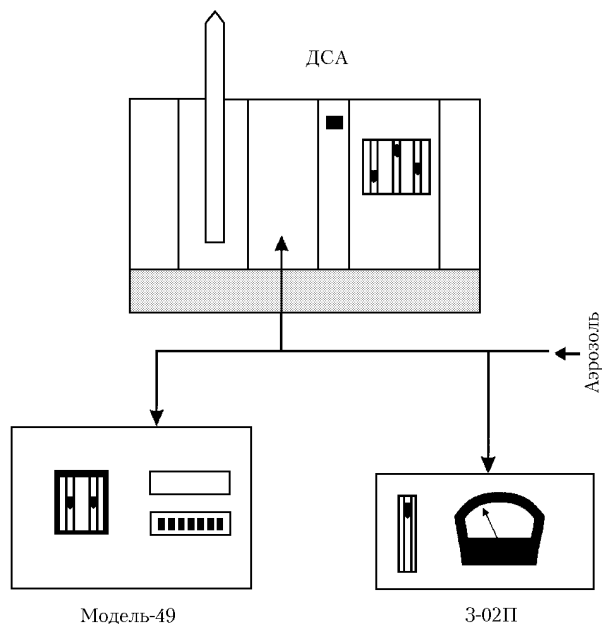


Рис. 4. Схемы тестирования озонметров в аэрозольной камере

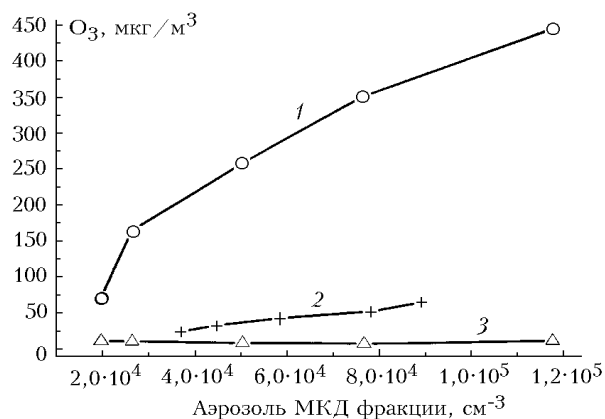


Рис. 5. Показания озонметра Модель-49 при сигаретном (1) и папиросном (2) дымах; показания озонметра З-02П (3)

Из рис. 6 видно, что у обоих дымов наблюдается двухмодовое распределение частиц. Первые, основные, моды расположены в диапазоне  $d = 40-50$  нм для папиросного дыма и  $d = 60-70$  нм для сигаретного. Вторые моды полностью не входят в диапазон измерений и находятся в области  $d > 200$  нм. Поскольку Модель-49 является спектральным прибором, работающим в ультрафиолетовой области, то его реакция должна быть пропорциональна фактору аэрозольного ослабления, который, в свою очередь, зависит от соотношения длины волны используемого в приборе излучения и размера аэрозольных частиц [6]. К сожалению, нам не удалось обнаружить в литературе полного технического описания озонметра Модель-49, поэтому получение более точных оценок не представляется возможным.

Таким образом, проведенное аэрозольное тестирование приводит к выводу, что озонметр Модель-49 помимо озона регистрирует еще и микродисперсную фракцию аэрозоля. Это, по-видимому, происходит из-за недостатков входного фильтра прибора, который не улавливает частицы размером менее  $0,2$  мкм по диаметру. Когда в аэрозольной камере к прибору Модель-49 на вход присоединялся фильтр от генератора ГС-2, показания его уменьшились до нуля.

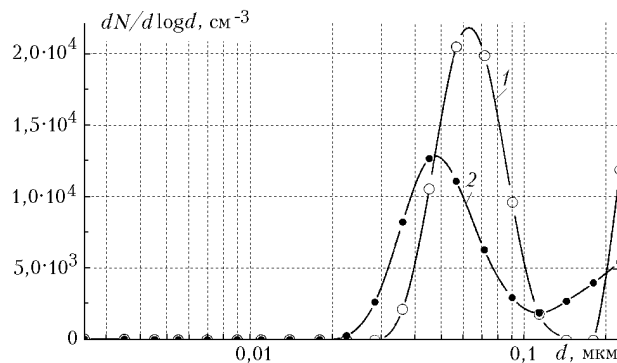


Рис. 6. Дисперсный состав дыма: 1 – сигареты, 2 – папиросы

Становится также ясным, почему различия в показаниях приборов в реальной атмосфере днем увеличиваются. По полученным ранее данным [7], генерация микродисперсной фракции аэрозоля происходит в основном в дневное время. Следовательно, и добавка в показаниях озонметра Модель-49 будет в это же время возрастать.

Таким образом, чтобы использовать озонметр Модель-49 в реальной атмосфере, необходимо либо улучшить входной аэрозольный фильтр, либо корректировать показания пропорционально счетной концентрации микродисперсной фракции аэрозоля.

По результатам тестирования озонметра Модель-49 в аэрозольной камере нами получена эмпирическая формула, позволяющая рассчитать отклик озонметра на изменение концентрации микродисперсной фракции аэрозоля:

$$[O_3] = 2,5 \cdot 10^{-2} dN^{1/2},$$

где  $d$  – среднегеометрический диаметр моды аэрозольных частиц;  $N$  – их счетная концентрация,  $см^{-3}$ .

С применением этой формулы был построен рис. 7, на котором приведены данные озонметра З-02П, показанные ранее на рис. 3, и скорректированные на вклад микродисперсной фракции аэрозоля показания озонметра Модель-49 с того же рисунка. Видно, что вычитание вклада микродисперсной фракции в сигнал озонметра Модель-49 приводит к тому, что показания обоих приборов становятся соизмеримыми. Различия в 2–3 раза, наблюдавшиеся на рис. 3, здесь значительно меньше. Вместе с тем полученная формула не полностью снимает противоречия в показаниях приборов. Возможно, сказывается изменение дисперсного состава частиц в различное время суток [7], а возможно, и изменение их химического состава.

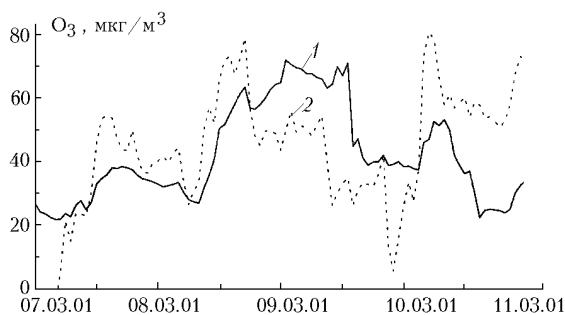


Рис. 7. Показания озонметра 3-02П (1) и скорректированные показания озонметра Модель-49 (2)

Подводя итог работы в целом, отметим, что при использовании озонметра Модель-49 для измерений озона в реальной атмосфере, по-видимому, необходим постоянный контроль микродисперсной фракции аэ-

розоля либо применение дополнительных фильтров, которые не должны при этом уничтожать озон.

1. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 288 с.
2. Разумовский С.В., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974. 322 с.
3. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К. и др. Автоматический пост для мониторинга малых газовых составляющих атмосферного воздуха // Метеорол. и гидрол. 1999. № 3. С. 110–118.
4. Enhalt D. / Photooxidation of trace gases in troposphere // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 24. P. 5401–5408.
5. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. 351 с.
6. Зув В.Е., Кабанов М.В. Оптика атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 270 с.
7. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д. Суточный ход микродисперсной фракции аэрозоля // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 11. С. 983–990.

*M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, O.A. Krasnov, V.K. Kovalevskii, V.A. Pirogov, A.P. Plotnikov, G.N. Tolmachev, A.V. Fofonov.* **Comparison of ultraviolet and chemiluminescent ozonometers.**

Two ozonometers: Model-49 (Thermo Environmental Instruments Inc., USA) and 30-2P with different principles of operation are compared. It is shown that the Model-49 two-three times overestimates the ozone concentration in the real atmosphere because of contribution of the fine aerosol fraction. Therefore, when using this ozonometer, an additional filter or correction of the ozonometer readings for the magnitude of fine aerosol fraction is required.