

А.Б. Антипов, Ю.А. Головацкий, В.А. Сапожникова

ОЗОНОГЕНЕРАТОРНАЯ УСТАНОВКА СО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ КОНТРОЛЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ O_3

Описана установка для генерации и измерения повышенных концентраций озона. Избыточное содержание O_3 создается в потоке воздуха, обтекающего УФ-газоразрядную ртутную лампу. Измерение концентрации O_3 в воздухе при атмосферном давлении проводится спектрофотометрическим способом по поглощению излучения ртутной лампы на длине волны 254 нм.

В последние годы усилился интерес исследователей к воздействию повышенных концентраций O_3 (> 40 ppb) на различные виды растений [1, 2]. В отличие от гипотетической проблемы «озоновых дыр» в стратосфере проблема повышения концентрации O_3 в приземном слое вполне реальна. Антропогенные соединения, разрушающие озоновый слой в стратосфере (например, NO), одновременно являются участниками образования O_3 в тропосфере [3, 4]. Повышенные концентрации O_3 в подавляющем большинстве случаев вызваны антропогенными источниками, создающими также и дополнительные стрессовые факторы для растений. Поэтому проведение корректных исследований влияния O_3 на растения в контролируемых лабораторных условиях может способствовать решению многих задач.

Разработанная нами установка включает в себя динамический генератор озона, фумигационную камеру для помещения испытуемых растений в обогащенную озоном атмосферу и спектрофотометрический измеритель концентрации озона (рис. 1).

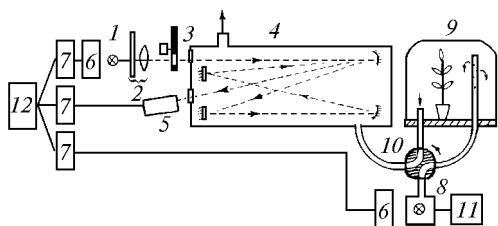


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – лампа ВСБ-1; 2 – ультрафиолетовый фильтр, осветительная система; 3 – обтюратор; 4 – шестиходовая аналитическая кювета (Чернина); 5 – ФЭУ-142; 6 – фотодиоды; 7 – предусилители; 8 – генератор озона с лампой ВСБ-2; 9 – фумигационная камера; 10 – газораспределительное устройство; 11 – микрокомпрессор; 12 – персональный компьютер

Принцип действия генератора озона основан на известном фотохимическом способе получения O_3 из кислорода воздуха под воздействием кванта ультрафиолетового излучения:



где M – любая молекула [5, 6].

В качестве источника УФ-излучения мы использовали в генераторе широко применяющуюся в спектроскопии высокочастотную спектральную безэлектродную лампу ВСБ-2 с ртутным заполнением. Лампа помещалась в кварцевый баллон емкостью 0,5 л, через который продувался воздух с помощью микрокомпрессора ПР-7. Концентрацию O_3 в воздушном потоке, выходящем из баллона, можно было регулировать, меняя интенсивность излучения лампы ВСБ-2. Скорость воздушного потока изменялась с помощью игольчатого клапана, установленного на выходе ПР-7, и измерялась с помощью газосчетчика ГСБ-400.

Для измерения концентрации O_3 в потоке воздуха, создаваемом генератором, мы модифицировали выпускаемый КТИ «Оптика» анализатор ртути РГА-11 [7, 8]. Модификация состояла в замене фотоупругого модулятора поляризации на механический обтюратор, модулирующий излучение ртутной лампы ВСБ-1 на частоте 120 Гц, и, соответственно, в изменении резонансной частоты селективного усилителя с 50 кГц на 120 Гц. Открытую шестиходовую оптическую систему Чернина [9], применяемую в РГА-11 для увеличения пути луча в поглощающей среде до 2,7 м, мы поместили в герметичный кожух, через который продувалась анализируемая озоновоздушная смесь. При измерениях более высоких концентраций мы пользовались кварцевой однопроходной кюветой длиной 120 мм, входящей в комплект приставки к РГА-11 для анализа твердых и жидких проб.

Концентрация O_3 определялась из измеренного пропускания T озоновоздушной смесью излучения линии ртути $\lambda = 254$ нм (от лампы ВСБ-1). Вычисления проводились по формуле закона поглощения Бугера

$$I = I_0 e^{-\sigma n l}, \quad T = I/I_0, \quad (3)$$

где I_0 – интенсивность излучения, прошедшего кювету с чистым воздухом; I – интенсивность излучения, ослабленного озоновоздушной смесью; l – длина пути луча в кювете; n – концентрация молекул озона; σ – сечение поглощения O_3 на 254 нм. Среднее значение σ , определенное по данным [10–13] и пересчитанное от десятичных логарифмов к натуральным, равно $2,65 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. (Среднеквадратическое отклонение)

нение результатов, полученных авторами [10–13] в период с 1933 по 1961 г., составляет 5,6%). Концентрация O_3 определялась как

$$n = -\ln T / (\sigma l) \text{ см}^{-3}. \quad (4)$$

От концентрации озона n можно перейти к другим часто используемым единицам. Плотность озона

$$\rho = n \cdot 7,97 \cdot 10^{-14} \text{ мг/см}^3. \quad (5)$$

Относительная концентрация молекул озона

$$C = n \cdot 3,72 \cdot 10^{-14} \text{ ppm}. \quad (6)$$

Изготовленный анализатор позволяет измерять концентрацию O_3 в воздухе в диапазоне 0–600 ppm, предел обнаружения – 0,06 ppm.

Аналитическую кювету измерителя концентрации посредством газораспределительного устройства 10 (см. рис. 1) можно подключать как к генератору O_3 , так и к выходу фумигационной камеры. Это позволяет оценить скорость распада озона как в камере, так и в кювете анализатора. На рис. 2 и 3 показано изменение концентрации O_3 в аналитической кювете при изменении режима работы установки.

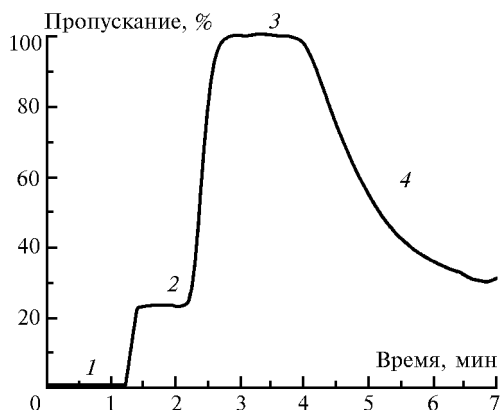


Рис. 2. Пропускание аналитической кюветы при различных режимах: 1 – аналитический луч перекрыт заслонкой, через кювету пропускается озонозодушная смесь; 2 – заслонка открыта, через кювету пропускается озонозодушная смесь; 3 – кювета откачивается форвакуумным насосом; 4 – насос выключен, кювета заполняется озонозодушной смесью. Уровень шума 0,5%

Помимо спектрофотометрического метода контроля содержания O_3 в озонозодушной смеси мы использовали метод, основанный на связи концентрации O_3 с интенсивностью УФ-излучения ртутной лампы озонатора. Плавно увеличивая напряжение источника питания высокочастотного генератора от 150 до 250 В, мы получили непрерывное увеличение интенсивности излучения в 3 раза по сравнению с минимальной интенсивностью (рис. 4).

Для контроля интенсивностей ртутных ламп были использованы фотодиоды ФД-24К, которые работают в видимой области спектра. Используя данные [4], мы показали, что отношение суммы интенсивностей видимых линий к интенсивности линии

254 нм сохраняется постоянным при изменении мощности генератора, возбуждающего разряд в лампе. Поэтому изменение интенсивности УФ-линии можно контролировать по изменению сигнала от видимых линий. Авторы [14] абсолютной интенсивностью спектральной линии называют плотность потока фотонов, измеряемую в единицах фотон/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Так как энергии фотонов в спектральном диапазоне 254–546 нм отличаются более чем в два раза, то для удобства сравнения мы пересчитали приведенные в [14] интенсивности в относительные энергетические единицы (рис. 5). Из рисунка следует, что отношение суммы интенсивностей видимых линий к интенсивности линии 254 нм практически постоянно в широком диапазоне интенсивностей. При изменении интенсивности в три раза это отношение находится в пределах 0,33–0,37.

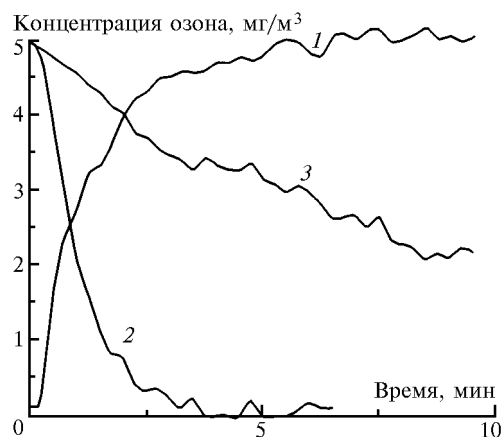


Рис. 3. Концентрация озона внутри аналитической кюветы: 1 – наполнение кюветы озонозодушной смесью; 2 – последующая продувка кюветы воздухом; 3 – самораспад озона в закрытой кювете

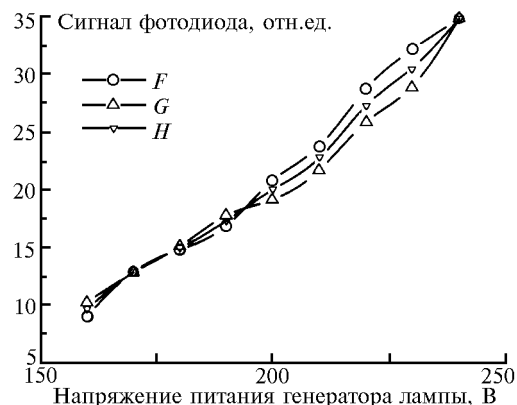


Рис. 4. Зависимость сигнала фотодиода (интенсивности лампы ВСБ-2 генератора озона) от напряжения питания генератора: G – увеличение напряжения; F – уменьшение напряжения; H – среднее значение

Контроль работы экспериментальной установки и вычисление концентрации O_3 осуществлялись с помощью персонального компьютера с многоканальным АЦП. На вход АЦП подавались сигналы: 1 – сигнал от солнечнослепого фотоэлектронного умножите-

ля ФЭУ-142, пропорциональный I ; 2 – сигнал от фотодиода, измеряющего интенсивность зондирующего источника (лампа ВСБ-1), пропорциональный I_0 ; 3 – сигнал I_1 от фотодиода, используемого для контроля интенсивности излучения лампы (ВСБ-2) озоногенератора. Соответствующая программа позволяла наблюдать на экране монитора все три сигнала, а также плотность или концентрацию озона в кювете анализатора одновременно в режиме самописца со временем развертки от нескольких минут до нескольких часов. В тех случаях, когда не требуется высокая точность определения концентрации озона, концентрацию можно определять по занесенной в компьютер концентрационной характеристике, вводя в него только величину I_1 .

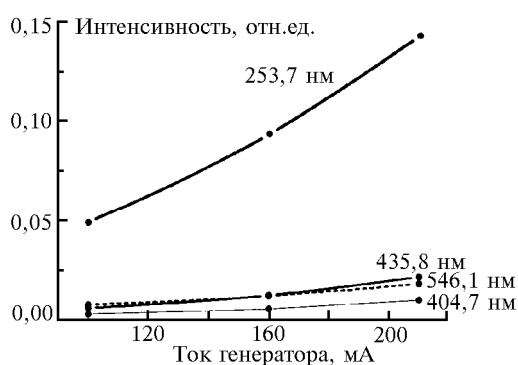


Рис. 5. Интенсивности спектральных линий ртути, излучаемых лампой ВСБ при различных токах возбуждающего генератора. Заполнение лампы – насыщенные пары ртути + Ag до 2 мм рт.ст., $t = 22^\circ\text{C}$

Фустигационная камера представляет собой стеклянный колпак объемом 6,5 л, установленный на стеклянном основании. Впуск и выпуск озоноз-

душной смеси производится через отверстия в основании. Все коммуникации, по которым пропускается озоноздушная смесь, выполнены тефлоновыми шлангами. Постоянная времени фустигационной камеры (величина, определяющая время установления постоянной концентрации) при скорости продувки озоноздушной смеси 1 л/мин составляет 5 мин. Поэтому непостоянство концентрации O_3 в камере за счет флуктуаций интенсивности лампы озонатора ощущается при периоде флуктуаций того же порядка.

Авторы благодарят Ю.Н. Пономарева и Г.Н. Толмачева за существенную поддержку и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 97-02-18478.

1. Wieser G., Havranek W.M. // J. Plant. Phys. 1996. V. 148. P. 189–194.
2. Pino M.E., Mudd J.B., Bailey-Serres J. // J. Plant. Phys. 1996. V. 107. P. 777–785.
3. Принн Р.Г. // Ж. эколог. химии. 1994. Т. 3. № 3–4. С. 259–275.
4. Crutzen P.J. // Ann. Rev. Earth Planet Sci. 1987. V. 7. P. 433–472.
5. Eckel H., Hettemann U., Rinc C. // Dtsch. Arztebl. 1996. V. 93. N 26. P. 1770–1771.
6. Перегуд Е.А., Горелик Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнения атмосферы. Л.: Химия, 1981. 298 с.
7. Антипов А.Б., Генина Е.Ю., Каишкан Г.В. и др. Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 11–12. С. 1630–1635.
8. Газоанализатор ртутный РГА-11. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. АМЯ 2.770.001. Томск, КТИ «Оптика», 1990.
9. Чернин С.М. // Оптическая техника. SPIE – Международное общество по оптической технике. 1996. № 2–3 (10–11). С. 25–34.
10. Ny Tsi-Ze, Chong Shin Piaw // Chin. J. Phys. 1933. V. 1. P. 38.
11. Vigroux E. // Ann. Phys. Paris. 1953. V. 8. N 12. P. 709.
12. Inn E.C.Y., Tanaka Y. // J. Opt. Soc. Amer. 1953. V. 43. P. 870.
13. Hearn A.G. // Proc. Phys. Soc. 1961. V. 78. P. 932–940.
14. Ледзиль А.Э., Путница С.Я., Скудра А.Я. // Столкновительные и радиационные процессы с участием возбужденных частиц. Рига: ЛГУ им. П.Стучки, 1987. С. 133–140.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
21 января 1998 г.

A.B. Antipov, Yu.A. Golovatskii, V.A. Sapozhnikova. Ozone-generating Setup with Spectrophotometrical Control of O_3 Concentration.

Setup for generation and measurements of enhanced O_3 concentrations is described. An O_3 excess content is set up in the air flowing around UV mercury gas-discharge lamp. Measurements of the O_3 concentration in the air at atmospheric pressure are performed by spectrophotometric method using an absorption of the mercury lamp emission at the 254 nm.