

С.А. Бойко, А.И. Попов

АНАЛИЗ NO С ПОМОЩЬЮ He—Ne-ЛАЗЕРА И ЗЕЕМАНОВСКОЙ МОДУЛЯЦИИ ПОГЛОЩЕНИЯ

В статье рассмотрен метод анализа NO, в котором используется эффект Зеемана на линии $P(15/2)_{1/2}$ основной полосы для модуляции поглощения излучения He—Ne лазера с длиной волны 5,4 мкм. Определены чувствительность и селективность метода и сделан вывод о перспективности его применения для анализа микроконцентраций NO.

Ранее было показано [1], что излучение He—Ne-лазера с длиной волны 5,4 мкм (переход $3p_1-3s_1$, частота $\nu_L = 1850,211 \text{ см}^{-1}$) хорошо поглощается в NO (линия $P(15/2)_{1/2}$ с центром $\nu_c = 1850,176 \text{ см}^{-1}$). Это обстоятельство может быть использовано для осуществления анализа микроконцентраций указанного газа. Проведенные нами аналогичные [2] оценки селективности анализа NO в атмосферном воздухе показали, что основным мешающим фактором являются пары H_2O . Возможность измерения NO просто по ослаблению интенсивности лазерного излучения ограничена нижним значением концентрации $C_{\text{NO}}^* \sim 15 \text{ млн}^{-1}$ (C_{NO}^* — концентрация NO, при которой поглощение излучения 5,4 мкм в NO и парах H_2O при естественном содержании последних уравниваются). Такая избирательность достаточна, например, при контроле NO в технологических выбросах ряда производств. Однако для контроля чистоты воздуха рабочих и жилых зон предельно допустимые концентрации (ПДК) составляют соответственно 20 млн^{-1} и 45 млрд^{-1} , необходимо повышение избирательности на 1–4 порядка. Эффективным способом повышения избирательности анализа NO может быть использование метода зеемановской модуляции поглощения. Окись азота в отличие от H_2O и многих других газов является парамагнитным газом. Метод зеемановской модуляции поглощения в применении к анализу NO исследовался с использованием в качестве источника излучения CO-лазера [4, 5]. Практическое применение CO-лазеров осложняется необходимостью их охлаждения [6]. Гелий—неоновый лазер свободен от указанного недостатка. Вопрос анализа NO по методу зеемановской модуляции поглощения с применением He—Ne-лазера не исследовался и является предметом данной работы.

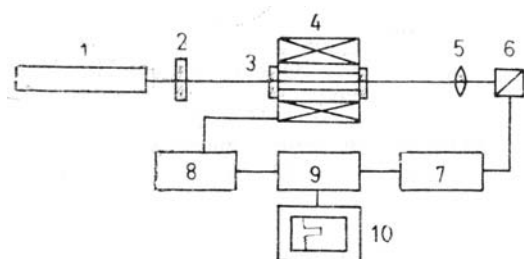


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для наблюдения зеемановской модуляции поглощения в NO излучения He—Ne-лазера с $\lambda = 5,4 \text{ мкм}$: 1 — лазер; 2 — четвертьволновая пластинка; 3 — кювета; 4 — соленоид; 5 — линза; 6 — фотоприемник Ge—Au; 7 — узкополосный усилитель; 8 — генератор переменного тока; 9 — синхронный детектор; 10 — самописец

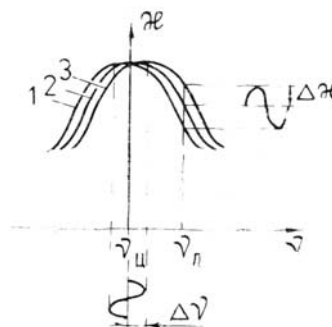


Рис. 2. К пояснению метода зеемановской модуляции поглощения в NO излучения He—Ne-лазера с $\lambda=5,4 \text{ мкм}$: 1, 2, 3 — положение σ^+ компоненты зеемановского дублета линии $P(15/2)_{1/2}$ при $B = -B_0, 0$ и B_0 соответственно

Схема осуществления зеемановской модуляции поглощения излучения He—Ne-лазера с $\lambda = 5,4 \text{ мкм}$ в NO поясняется на рис. 1, 2. Через кювету, содержащую малую примесь NO в азоте при атмосферном давлении и помещенную в продольное магнитное поле B соленоида, проходит поляризованное по кругу излучение лазера. Молекулярные g -факторы для верхнего и нижнего уровней линии поглощения $P(15/2)_{1/2}$ примерно одинаковы и равны $0,027$ [7]. В магнитном поле эта линия расщепляется в соответствии с простым эффектом Зеемана на две компоненты σ^+ и σ^- , определяющие

соответственно поглощение право- и левополяризованного излучения. Поскольку мы используем излучение с круговой поляризацией (правой или левой — по произвольному выбору), то одна из σ -компонент (например, σ^-) выпадает из рассмотрения. На рис. 2 компонента σ^- вообще не показана. Если поле B переменное ($B = B_0 \sin 2\pi ft$), то положение центральной частоты компоненты σ^+ модулируется по закону $\nu_{\text{ц}} = \nu_{\text{ц}} + \Delta\nu \sin 2\pi ft$ с амплитудой модуляции $\Delta\nu = g\mu_B B$ (μ_B — магнетон Бора). В нашем случае $g\mu_B = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}/\text{кГс}$. Модуляция $\nu_{\text{ц}}$ приводит к модуляции величины коэффициента поглощения лазерного излучения в НО. Амплитуда $\Delta\kappa$ этой модуляции достигает максимального значения при $\Delta\nu \sim \Gamma_{\text{л}}$, где $\Gamma_{\text{л}}$ — лоренцевская полуширина линии поглощения $P(15/2)_{1/2}$ при атмосферном давлении ($0,06 \text{ см}^{-1}$ [1]). Для достижения максимального $\Delta\kappa$ необходима величина $B = 30 \text{ кГс}$. Однако мы вынуждены из практических соображений ограничиться величиной $B \leq 1 \text{ кГс}$, так как использование соленоидов с большими магнитными полями в практических приложениях нецелесообразно из-за их громоздкости и большой потребляемой мощности [8]. В этих условиях $\Delta\nu \ll \Gamma_{\text{л}}$ и сигнал зеемановской модуляции поглощения будет также синусоидальным во времени $\kappa = \kappa^0 + \Delta\kappa \sin 2\pi ft$, при этом $\Delta\kappa = \frac{\partial \kappa}{\partial \nu} \Delta\nu$. Величина $\Delta\kappa$ для лоренцевского контура линии достигает максимума при отстройке частоты от центра линии на величину $\sim 0,6 \Gamma_{\text{л}}$ и равна $0,45\kappa\Gamma_{\text{л}}^{-1} = 80 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}/\text{см}^{-1}$ с учетом $\kappa^0 = 10,4 \text{ см}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ [1]. Отстройка $\nu_{\text{л}}$ от $\nu_{\text{ц}}$ именно такова ($\nu_{\text{л}} - \nu_{\text{ц}} = 0,035 \text{ см}^{-1}$ [1]) и расположение частоты $\nu_{\text{л}}$ на контуре линии поглощения оптимально с точки зрения получения наивысшей чувствительности анализа НО. С учетом приведенных значений спектроскопических параметров легко найти следующее выражение для $\Delta\kappa$:

$$\Delta\kappa = 0,1 B \text{ (см}^{-1} \text{ атм}^{-1}\text{)}, \quad (1)$$

где величина B дана в кГс.

Экспериментальная проверка показала, что в пределах 10%-ной погрешности эксперимента наблюдаемая величина $\Delta\kappa$ соответствует (1).

Для достижения наилучшей чувствительности метода необходим правильный выбор частоты модуляции f магнитного поля. Известно [9], что лазерному излучению присущи сильные шумы при $f \lesssim 1 \text{ кГц}$ вследствие механических и акустических воздействий на лазер. В наших экспериментах использовалось $f = 1,2 \text{ кГц}$.

Для определения концентрационной чувствительности метода мы провели измерения лабораторных смесей НО с N_2 при общем атмосферном давлении, $B = 100 \text{ Гс}$, длине пути луча в кювете $L = 40 \text{ см}$ и мощности лазерного излучения $P = 0,1 \text{ мВт}$. Электрическая мощность, потребляемая соленоидом, составляла около 4 Вт.

На рис. 3 приведена запись сигнала зеемановской модуляции при заполнении кюветы смесью с содержанием НО $\sim 15 \text{ млн}^{-1}$ (то есть около 0,7 ПДК_{р.з.}). Видно, что этот сигнал регистрируется уверенно с хорошим соотношением сигнал/шум ($\sim 10 \div 15$).

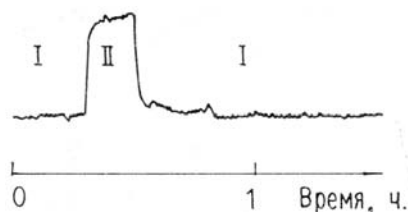


Рис. 3. К определению концентрационной чувствительности анализа НО с помощью He-Ne-лазера и зеемановской модуляции поглощения. I — кювета откачана; II — кювета заполнена смесью НО + N_2 при атмосферном давлении и содержании НО $\sim 15 \text{ млн}^{-1}$

Для измерения НО на уровне ПДК для жилых зон нужно улучшить соотношение сигнал/шум примерно в 100 раз. Это можно сделать, поскольку сигнал модуляции прямо пропорционален произведению параметров B , L , P , а увеличение каждого из этих параметров в несколько раз не представляет значительных технических трудностей.

Избирательность по отношению к H_2O рассматриваемого метода по сравнению с прямым абсорбционным методом (без применения модуляции) повышается в $3 \cdot 10^4$ раз. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, с учетом данных [4] и отличия g -факторов используемой нами линии НО и линии НО, используемой в [4], модуляция линий поглощения H_2O магнитным полем происходит примерно в 10^3 раз слабее, чем для НО. Во-вторых, частота лазерного излучения $\nu_{\text{л}}$ приходится на крылья линий H_2O с расстоянием до их центров $\sim 5 \text{ см}^{-1}$, что при регистрации производной от контура поглощения дает дополнительное увеличение селективности в ~ 30 раз. В итоге избирательность метода оказывается вполне достаточной для решения указанных задач ($c_{\text{НО}}^* \leq 1 \text{ млрд}^{-1}$).

В целом из итогов данной работы, на наш взгляд, можно сделать вывод о перспективности применения описанного метода для анализа NO.

Авторы выражают благодарность Р.И. Мухтарову за полезные обсуждения и интерес, проявленный к работе.

1. Бойко С.А., Пасько А.А., Пилюгин В.В., Попов А.И., Садчихин А.В. ЖПС, 1987, т. 47, с. 723.
2. Сулакшина О.Н., Черных Л.Н. — Тр. VII симп. по молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения. — Томск, 1986, ч. III, с. 219.
3. Беспамятов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л.: Химия, 1985, с. 42—43.
4. Kaldor A., Olson W.B., Maki A.G. — Science, 1972, v. 176, p. 508.
5. Wonczyk P.A., Ultee C.J. — Opt. Comm., 1972, v. 6, p. 196.
6. List U., Herrmann W., Urban W., Fink E.H. — Appl. Phys., 1979, v. 19, p. 427.
7. Herrmann W., Rohrbeck W., Urban W. — Appl. Phys., 1980, v. 22, p. 71.
8. Карасик В.Р. Физика и техника сильных магнитных полей. — М.: Наука, 1964, 347 с.
9. Прокопенко В.Е. Вестник МГУ. Физ.—астрон., 1971, т. 12, с. 118.

Московский инженерно-
физический институт

Поступило в редакцию
4 января 1988 г.

S. A. Boiko, A. I. Popov. NO Analysis Using He-Ne Laser Absorption Modulation Based on Zeeman Effect.

The problem of NO analysis using the Zeeman effect on the $P(15/2)_{1/2}$ line in the fundamental band [or modulating the He-Ne laser absorption at $5.4 \mu\text{m}$] was studied.

The NO detection limit was found to be 15 ppm. The proposed technique promises to be useful for monitoring ≈ 1 ppb concentrations of NO.