

ROZDZIAŁ 3

Analiza doboru długości fali promieniowania laserowego do przekroju czynnego na absorpcję ditlenku azotu

3.1. Wprowadzenie

Wskutek procesów naturalnych oraz działalności człowieka do atmosfery wprowadzane są następujące tlenki azotu: NO, NO₂, N₂O i N₂O₅. Źródła emisji tlenków azotu wynikające z działalności człowieka obejmują zarówno gospodarstwa domowe, środki transportu jak i zakłady przemysłowe. Według publikowanych danych, jedynie 10 % tlenków azotu znajdujących się w atmosferze ziemskiej powstaje w wyniku procesów cywilizacyjnych, pozostałe 90 % jest pochodzenia naturalnego [1].

Można wyróżnić trzy zasadnicze mechanizmy powstawania tlenków azotu:

- reakcje wolnych węglowodorowych rodników takich jak CH z cząsteczką azotu N₂ z powstaniem innych związków azotowych,
- reakcje azotu atmosferycznego N₂ z tlenem atomowym O₂ zachodzące w bardzo wysokiej temperaturze $t > 1500$ °C,
- utlenianie związków azotowych ze związkami organicznymi w paliwach.

W wyniku rozwoju cywilizacji, a głównie sfery przemysłowej, rośnie udział tlenków azotu wytwarzanych przez człowieka. Z tego względu niezwykle ważne są działania prowadzące do wykrywania i neutralizacji wspomnianych zagrożeń. Likwidacja zagrożeń może obejmować zarówno likwidację skutków jak i działania profilaktyczne, między innymi ograniczenie emisji zanieczyszczeń. W każdym z tych działań bardzo ważne jest opracowanie i wdrożenie niezawodnych metod pomiarowych umożliwiających monitoring i selektywne określenie stężeń wybranych związków chemicznych (tlenków azotu).

3.2. Wpływ tlenków azotu na człowieka i środowisko naturalne

Spośród tlenków azotu występujących w atmosferze szczególne znaczenie posiadają: tlenek azotu (NO), ditlenek azotu (NO₂), oraz podtlenek azotu (N₂O). Tlenki azotu stanowią, obok dwutlenku siarki, główne gazowe zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego. Powodują powstawanie kwaśnych opadów atmosferycznych,

są główną przyczyną smogu fotochemicznego i tworzenia się silnie toksycznych zanieczyszczeń wtórnych (ozon, węglowodory aromatyczne), gwałtownie przyspieszają korozję budowli kamiennych i konstrukcji metalowych, a także zagrażają zdrowiu ludzkiemu, działając drażniąco na układ oddechowy i osłabiając ogólną odporność organizmu. Wspomniane czynniki mają również niekorzystny wpływ na roślinność i uprawy, mogą powodować uszkodzenia części zielonych na skutek osłabienia procesu fotosyntezy oraz niszczyć inne tkanki roślinne [2].

Tlenek azotu (NO) jest bezbarwnym, niepalnym i bardzo toksycznym gazem o drażniącym zapachu. Jest utleniaczem i wspomaga proces spalania. NO jest bardzo reaktywny i w powietrzu ulega szybkiemu utlenianiu do dwutlenku azotu (w ciągu 30 sek. 92% NO przechodzi w NO₂). Powstaje w równowadze z czterotlenkiem azotu N₂O₄. Ekspozycja na tlenek azotu o niskich stężeniach (poniżej 100 ppm) wywołuje drażniący wpływ na błony śluzowe oczu, nosa, gardła i płuc powodując, kaszel, bóle głowy, nudności i zmęczenie. Przy ekspozycji na większe stężenia mogą powstać sinica, obrzęk płuc, zaburzenia psychiczne, utrata przytomności i śmierć. Tlenek azotu utlenia hemoglobinę we krwi do methemoglobiny. Gdy poziom methemoglobiny osiągnie 70% wówczas może nastąpić śmierć [3].

Ditlenek azotu NO₂ absorbuje znaczną część światła z zakresu ultrafioletowego oraz promieniowanie widzialne. Jest bardzo aktywnym gazem, biochemicznie bardziej aktywny, (a przez to bardziej toksyczny) niż tlenek azotu. Przebywanie od kilku minut do jednej godziny w pomieszczeniach, gdzie stężenie NO₂ osiąga wartości rzędu od 50 do 200 ppm, wywołuje bronchit i bardzo złe samopoczucie oraz może prowadzić do zapalenia płuc. Stężenie ponad 500 ppm może w ciągu dwóch do dziesięciu dni doprowadzić do śmierci. Podobne skutki mogą być wynikiem oddychania gazami powstałymi podczas spalania celulozoidu i nitrocelulozowych folii filmowych.

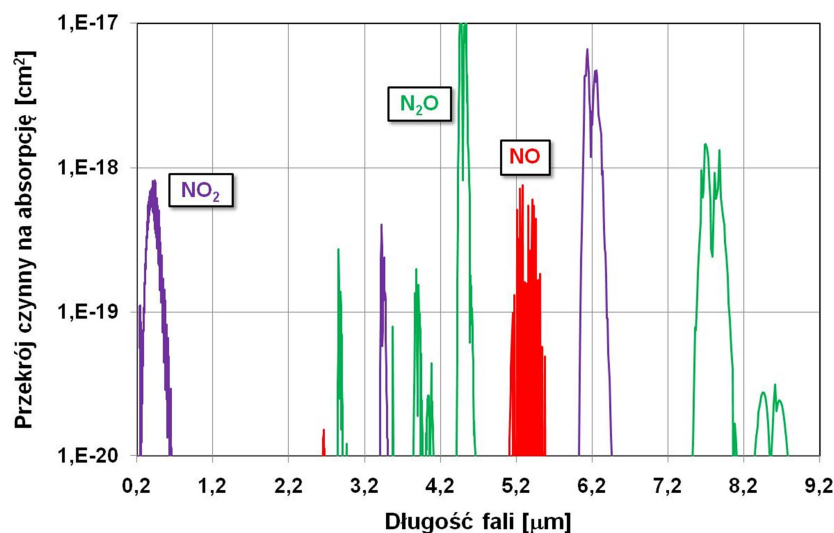
Lokalne monitorowanie chwilowych zmian koncentracji **ditlenku azotu** ma bardzo duże znaczenie społeczne, z punktu widzenia bezpieczeństwa publicznego i narodowego. Pozyskane w ten sposób dane mogą być pomocne w wykrywaniu i lokalizacji zagrożeń terrorystycznych związanych z zamachami bombowymi (wykrywanie **improvizowanych ładunków wybuchowych – IED**). Wynika to z faktu, że grupę nitrową NO₂ zawierają substancje organiczne stosowane w typowych materiałach wybuchowych wykorzystywanych w improvisowanych ładunkach wybuchowych. Przyczyną tego jest ich względna chemiczna niestabilność powodująca, że nadają się do procesów przebiegających bardzo szybko, na przykład eksplozji. Improvizowane materiały wybuchowe mogą być przygotowane nawet przez laika w warunkach domowych. Sprzyja temu powszechna dostępność, zarówno komponentów jak i literatury na ten temat.

Podtlenek azotu (N₂O – gaz rozwesalający) jest dość trwałym bezbarwnym gazem o działaniu oszałamiającym, podtrzymującym spalanie. Używa się go dla potrzeb medycznych (do znieczulenia) i do celów przemysłowych. Znaczącym źródłem podtlenku azotu są rozkładające się i reagujące w glebie nawozy sztuczne

stosowane w dynamicznie rozwijającej się gospodarce rolnej [4, 5]. Popularyzowane ostatnio sposoby alternatywnego pozyskiwania energii w oparciu o spalarnie biomasy stanowią również źródło podtlenku azotu wymagające co najmniej ciągłego monitorowania [6, 7].

3.3. Analiza widm absorpcyjnych

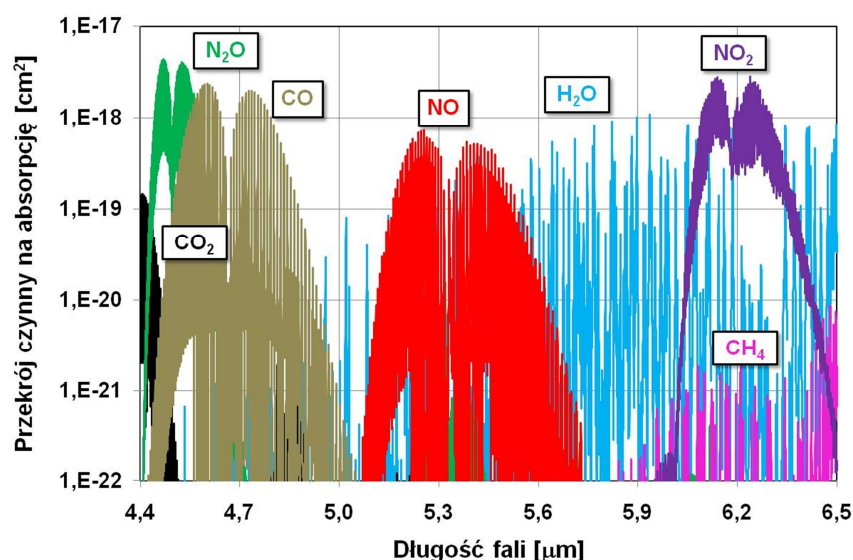
Pomiarowe metody spektroskopowe wykorzystujące spektroskopię strat we wnęce optycznej (CRDS, CEAS i inne) umożliwiają wykrywanie i pomiary śladowych ilości substancji znajdujących się w atmosferze. Metody te wykorzystują klasyczne zjawisko selektywnego pochłaniania światła przez wykrywane substancje, charakteryzujące się pasmową strukturą widm absorpcyjnych. Dlatego, dla skutecznego ich zastosowania, niezwykle ważna jest znajomość charakterystycznych widm absorpcji wykrywanych gazów oraz odpowiedni dobór źródeł promieniowania sondującego. Na rysunku 3.1 przedstawiono widmowe charakterystyki przekrojów czynnych na absorpcję tlenku azotu, ditlenku azotu i podtlenku azotu. Obliczenia przeprowadzono na podstawie danych z programu Hitran-PC 4.0 wykorzystując jego najnowszą, dostępną bazę danych, w wersji 2008.



Rys. 3.1. Widmo absorpcji tlenków azotu w zakresie od 200 nm do 9,2 µm

Analizę przeprowadzono w szerokim zakresie promieniowania optycznego obejmującego ultrafiolet (UV), zakres widzialny (VIS) oraz zakres bliskiej i średniej podczerwieni (NIR i MIR) - od 0,2 do 9,2 µm. Dla wszystkich trzech rodzajów tlenków azotu największe wartości przekroju czynnego na absorpcję przypadają na zakres MIR, tzn. w zakresie od 4,4 do 6,5 µm. Z analizy przeprowadzonej w roz-

dziale drugim wynika, że sensor tlenków azotu optymalizowany na ten zakres długości fal może osiągnąć największą czułość. Jednak w zakresie podczerwieni wiele składników atmosfery, jak np. woda, tlen, dwutlenek węgla, tlenek i podtlenek azotu, azot, metan, posiada pasma absorpcji interferujące z widmami tlenków azotu (rys. 3.2). Z tego powodu, w przypadku detekcji ditlenku azotu w podczerwieni wybór długości fal musi być szczególnie dokładny.



Rys. 3.2. Charakterystyka widmowa przekroju czynnego na absorpcję atmosfery w zakresie od 4,4 do 6,5 μm

We wspomnianym zakresie widma absorpcji wymienionych związków składają się z serii wąskich linii odpowiadających przejściom między molekularnymi stanami oscylacyjno - rotacyjnymi. Przy wykrywaniu tych związków metoda absorpcyjną konieczne jest precyzyjne (z dokładnością do pięciu cyfr znaczących) dostrajanie długości fali źródła promieniowania do wybranej linii spektralnej. W sensorze optymalizowanym na zakres MIR, jako źródło promieniowania można zastosować laser kaskadowy (QCL) pracujący w temperaturze pokojowej. Tego typu lasery charakteryzują się wąskimi liniami emisji, dużymi mocami oraz możliwością precyzyjnego przestrajania ich długości fali przez zmianę prądu, napięcia zasilania lub temperatury. Jednak ich główną wadą jest wysoka cena [8].

W stopniu wejściowym fotoodbiornika można zastosować fotodetektory z HgCTe (MCT). W tym zakresie widmowym detektory te charakteryzują się dużą wykrywalnością (ponad $10^{12} \text{cm}^2/\text{Hz/W}$) oraz szybkością odpowiedzi (do 1 GHz). Najważniejszą ich zaletą jest to, że do osiągnięcia tych parametrów nie wymagają chłodzenia kriogenicznego. Na rynku dostępne są moduły detekcyjne

z fotodetektorami MCT zintegrowane z soczewkami immersyjnymi, chłodziarkami termoelektrycznymi oraz przedwzmacniaczami [9].

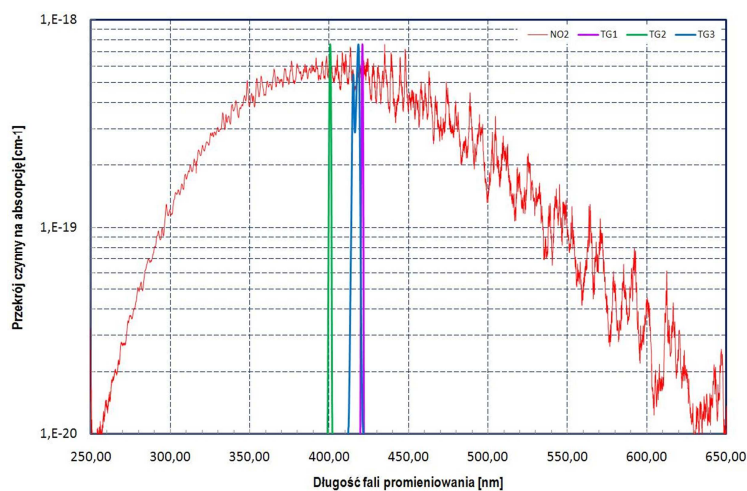
O czułości sensora spektroskopii strat we wnęce optycznej decydują również współczynniki odbicia zwierciadeł we wnęce optycznej. Zwierciadła przeznaczone do pracy w zakresie MIR osiągają współczynniki odbicia rzędu 99,980%. Znacznie lepszymi współczynnikami odbicia charakteryzują się zwierciadła optymalizowane na zakres widzialny. Osiągają one wartości 99,995%. Najmniejsze współczynniki odbicia posiadają zwierciadła przeznaczone na zakres UV – 99,5% [10].

3.4. Wybór długości fali sensora ditlenku azotu

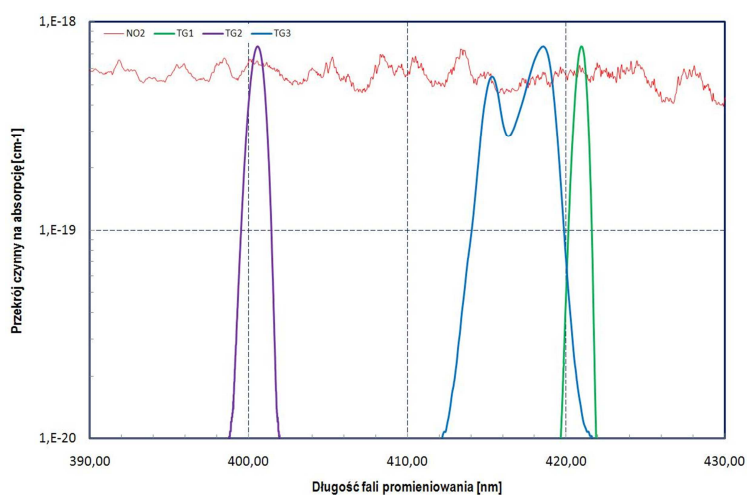
Zarówno w zakresie widzialnym jak i w podczerwieni widmo absorpcyjne ditlenku azotu jest ciągle z widocznymi maksimami oraz minimami, które należy brać pod uwagę podczas projektowania układu pomiarowego (rys. 3.1 i 3.2).

Pasmo absorpcyjne ditlenku azotu w zakresie UV – VIS odpowiada przejściom między stanami elektronowymi ${}^2A_1 - {}^2B_1$ i ${}^2A_1 - {}^2B_2$. Pasmo absorpcyjne, leżące w zakresie średniej podczerwieni – jak wspomniano – odpowiada przejściom między stanami oscylacyjno – rotacyjnymi molekuly NO_2 . Przekroje czynne są tutaj większe niż dla obszaru UV-VIS, ale ich wartości maksymalne pojawiają się w wąskich liniach. Detekcja ditlenku azotu w tym zakresie wymagałaby użycia jednomodowych laserów, które należałoby precyzyjnie dostrajać do maksymalnych wartości absorpcji. W dodatku ujawnia się szczególnie niekorzystny wpływ wody oraz metanu, dla których lokalnie przekrój czynny na absorpcję może osiągać wartości porównywalne z wartościami dla NO_2 .

W związku z kosztem źródeł laserowych, brakiem odpowiednio czułych fotodetektorów (fotopowielaczy) dla fal dłuższych niż $1.7\ \mu\text{m}$ [11] oraz możliwymi do osiągnięcia parametrami sensora, optymalnym rozwiązaniem jest zastosowanie systemu pomiarowego pracującego w zakresie widzialnym (rys. 3.3). Przy czym, parametry jego układu optycznego należy dopasować do maksymalnych wartości współczynnika absorpcji ditlenku azotu. Charakterystyka widmowa przekroju czynnego na absorpcję dla ditlenku azotu w zakresie VIS ma charakter ciągłego pasma. Dla fal o długości z zakresu od 390 do 430 nm średnia wartość tego przekroju wynosi około $6 \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$, a wartość maksymalna około $8,4 \cdot 10^{-19}\ \text{cm}^2$. Do tego pasma absorpcji dobrze dopasowane są widma emisji laserów półprzewodnikowych polskiej firmy TopGaN (rys. 3.4). Ponieważ w tym obszarze widma nie występują pasma absorpcyjne wprowadzane przez inne gazy czy pary występujące powszechnie w atmosferze, zatem z bardzo dużym prawdopodobieństwem, można założyć, że rejestrowana absorpcja światła jest spowodowana obecnością ditlenku azotu.



Rys. 3.3. Widmo absorpcji ditlenku azotu w zakresie od 250 do 650 nm z nałożonymi widmami emisji laserów firmy TopGaN [12]



Rys. 3.4. Widmo absorpcji ditlenku azotu w zakresie emisji dostępnych na rynku fioletowych i niebieskich diod laserowych [12]

Podsumowanie

W rozdziale tym dokonano krótkiej charakteryzacji tlenków azotu, omówiono ich wpływ na środowisko naturalne oraz człowieka. Wykazano ich dużą szkodliwość,

a zatem potrzebę opracowywania czułych sensorów umożliwiających pomiary śladowych stężeń tych niebezpiecznych gazów.

Sensory te powinny umożliwiać poprawną pracę w obiektach zamkniętych, w otwartej przestrzeni oraz w różnych warunkach klimatycznych i meteorologicznych. Powinny pozwalać na wykonywanie szybkich (przykładowo w ciągu kilkudziesięciu sekund) pomiarów koncentracji tlenków azotu, i być odporne na zakłócenia wywołane innymi związkami chemicznymi.

Spełnienie tych warunków jest możliwe poprzez zbudowanie wysokoczułych sensorów optoelektronicznych, w tym – sensorów pracujących w zastosowaniu spektroskopii strat we wnęce optycznej. W tym celu niezbędna jest znajomość widm absorpcyjnych mierzonych gazów i dostępności laserów, których długości fal są dopasowane do maksymalnych wartości przekrojów czynnych na absorpcję.

Z przeprowadzonej analizy widm absorpcyjnych tlenków azotu wynika, że największe wartości przekrojów czynnych na absorpcję występują w zakresie średniej podczerwieni, tj. od 4,4 do 6,5 μm . Jednak wiele składników atmosfery, jak np. woda, tlen, dwutlenek węgla, tlenek i podtlenek azotu, azot, metan posiada tutaj pasma absorpcji interferujące z widmami tlenków azotu. Dlatego lepszym rozwiązaniem jest optymalizacja parametrów sensora ditlenku azotu w zakresie widzialnym, gdzie nie ma znaczących interferencji z innymi gazami występującymi naturalnie w atmosferze. W zakresie tym dostępne są znacznie tańsze źródła promieniowania laserowego (oferowane przez polską firmę), wysokoczułe fotodetektory (fotopowielacze) oraz zwierciadła o ekstremalnie dużych współczynnikach odbicia. Wszystkie te czynniki wpływają na osiągnięcie pożądanych parametrów sensora.

Literatura do rozdziału 3

1. Godish T. Air Quality 4th Edition. Lewis Publishers a CRC Press Company, Boca Raton London New York Washington, D.C., 2005.
2. Falkowska L, Korzeniewski K. Chemia atmosfery. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 1995r.
3. Air Products, Material safety data sheet - Nitric Oxide, MSDS # 1075
4. Odum E.P. Podstawy ekologii. PWRiL, Warszawa, 1982.
5. Ebisch R. Atmospheric chemistry, global change, and NCAR. Challenges and opportunities at the National Center for Atmospheric Research. Boulder, Colorado, 1-44, 1992.
6. Schlegel H.G. Mikrobiologia ogólna. PWN, Warszawa, 1975.
7. Crutzen P.J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. Q. J. R. Meteorol. Soc. 320-325, 1970.
8. Alpes Lasers S.A., <http://www.alpeslasers.ch/lasers-on-stock/index.html>.
9. VIGO Systems S.A., <http://www.vigo.com.pl/>.
10. Los Gatos Research, Inc., <http://www.lgrinc.com/>.
11. Hamamatsu Photonics K.K., <http://www.hamamatsu.com/>.
12. Top GaN, <http://topgan.eu/?file=kop1.php>.

Kod pola
został
zmieniony