

Б.Г. Агеев, М.Ю. Катаев, Ю.Н. Пономарев, В.А. Сапожникова

ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КСИЛОЛОВ

Показана возможность детектирования изомеров ксилола (C_8H_{10}) в воздухе с помощью $^{12}C^{16}O_2$ -лазера. Представлены результаты оптико-акустических измерений коэффициентов поглощения *p*-ксилола на длинах волн CO_2 -лазера в полосе 10 мкм. Численным моделированием определены оптимальные условия детектирования паров ксилолов на уровне концентраций 1 ppm.

Введение

При комплексном анализе загрязнений воздуха следует учитывать, что в настоящее время одним из основных газообразных загрязнителей являются углеводороды. Ароматические углеводороды (в частности, ксилолы) применяются при производстве пластмасс, красителей, инсектицидов, лекарств и моторных топлив. Эти компоненты содержатся также в выхлопных газах бензиновых двигателей.

Одним из перспективных спектроскопических методов детектирования «следовых» концентраций газов является оптико-акустическая (ОА) спектроскопия. К ее достоинствам относятся достаточная простота экспериментальной схемы, портативность при сочетании с высокой чувствительностью. При использовании в ОА-газоанализе перестраиваемых CO_2 -лазеров оказывается возможным контролировать большое количество экологически важных веществ при концентрациях порядка 10^{-9} [1].

В данной работе численным моделированием определены оптимальные условия и спектральные участки для ОА-детектирования *p*-, *m*-, *o*-изомеров ксилола (C_8H_{10}) в воздухе с помощью $^{12}C^{16}O_2$ -лазера на уровне концентрации, равной 1 ppm. При расчетах использованы значения коэффициентов поглощения изомеров ксилола, полученные ОА-методом [1]. Для контроля нами проведены собственные измерения коэффициентов поглощения *p*-ксилола на линиях генерации $^{12}C^{16}O_2$ -лазера.

Экспериментальные результаты

Измерения выполнены с помощью ОА-спектрометра с $^{12}C^{16}O_2$ -лазером, схема которого описана в [2]. Для уменьшения фонового сигнала [3] окна измерительной ячейки ОА-детектора изготавливались из КСl. Полезный ОА-сигнал U , снимаемый с микрофона ОА-детектора, определялся как

$$U(\lambda) = \alpha W(\lambda) (Kx + \beta), \quad (1)$$

где K – коэффициент поглощения анализируемого газа; x – его концентрация; W – мощность лазерного излучения; α – чувствительность ОА-детектора и β – поглощение, определяемое «мешающими» газами, аэрозольным ослаблением, континуальным поглощением водяного пара и другими причинами. Для определения абсолютного значения коэффициентов поглощения проведена калибровка ОА-детектора. С этой целью измерительная ячейка ($L = 100$ мм и $\varnothing = 15$ мм) заполнялась поверочной смесью CO_2-N_2 (изготовитель ПО «АНАЛИТПРИБОР», г. Смоленск), содержащей известное количество CO_2 . В процессе калибровки измерялось значение U на линии IP(20) при вариации содержания CO_2 в смеси (при общем давлении смеси в ячейке 760 Торр и температуре 293 К). Результаты калибровки представлены на рис. 1. Коэффициенты поглощения смеси рассчитывались по данным [4] с учетом парциального давления CO_2 , реализуемого в эксперименте.

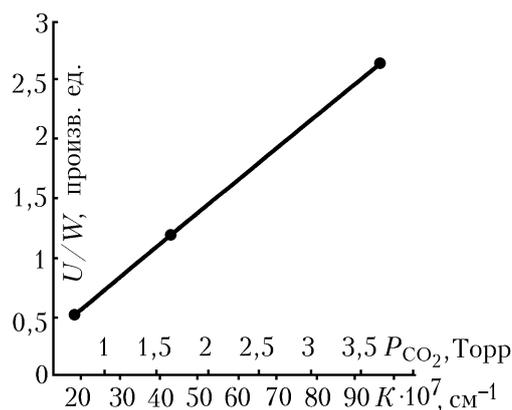


Рис. 1. Калибровочный график ОА-детектора

В работе проведены измерения коэффициентов поглощения *p*-ксилола категории «ч» (производство завода «РЕАХИМ», г. Ангарск). Исследовалась смесь паров ксилола с азотом. Для приготовления смеси пары ксилола из предварительно откачанной колбы, содержащей жидкий ксилол, напускались в вакуумизированную ячейку ОА-детектора. После заполнения ячейки парами ксилола до определенного давления наблюдалось его уменьшение, обусловленное взаимодействием со стенками [1].

Для установления равновесного состояния, которое характеризовалось стабильностью давления и величины ОА-сигнала, требовалось время ≈ 5 мин. Затем ячейка заполнялась азотом до давления 760 Торр и проводились измерения величины ОА-сигналов на различных линиях генерации лазера (температура смеси при измерениях, как и при калибровке, была 293 К). По результатам измерений и калибровки определялась величина соответствующих коэффициентов поглощения (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициенты поглощения *p*-ксилола на длинах волн $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера

Линия излучения	λ , мкм	K , $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$	
		[1]*	Наши данные**
P12	10,514	0,076	0,080
P14	10,533	0,073	0,077
P16	10,552	0,072	0,076
P18	10,571	0,071	0,064
P20	10,591	0,073	0,062
P22	10,612	0,068	0,057
P24	10,632	0,065	0,057
P26	10,653	0,063	0,060
P28	10,675	0,060	0,059

* Данные [1] пересчитаны на условия нашего эксперимента. (Погрешность измерений порядка 5÷8%).

** Погрешность измерений 10%.

Приведенные в таблице данные получены по 3÷5 измерениям, каждое из которых выполнено с новой порцией ксилола. Для сравнения в таблице показаны результаты ОА-измерений, взятые из [1]. Как видно, представленные значения коэффициентов поглощения *p*-ксилола совпадают в пределах погрешностей экспериментов.

Численное моделирование

Нами был проведен выбор оптимальных спектральных участков для ОА-газоанализатора изомеров ксилола на CO_2 -лазере путем сравнения поглощения воздуха с суммарным поглощением изомеров ксилола. При моделировании считалось, что в воздухе присутствует аэрозольная компонента. С учетом вышесказанного коэффициент β , входящий в (1), можно расписать следующим образом:

$$\beta = \sum_{j=1}^m K_j(\lambda) x_j + \beta_a(\lambda) + \beta_k(\lambda), \quad (2)$$

где x_j – концентрация j -го «мешающего» газа; $K_j(\lambda)$ – коэффициент поглощения j -го газа; $\beta_a(\lambda)$ – ослабление аэрозольными частицами воздуха; $\beta_k(\lambda)$ – континуальное поглощение водяного пара.

Для обнаружения оптимальных спектральных участков измерения были предложены три модельные ситуации. В первой ситуации предполагалось, что измерения проводятся в воздухе; во второй проводилась очистка воздушной смеси от водяного пара, и в третьей считалось, что воздушная смесь очищена от водяного пара и углекислого газа.

Для моделирования методом line-by-line были рассчитаны коэффициенты поглощения атмосферных газов на основе базы параметров спектральных линий HITRAN [5] для 100 переходов $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера. Коэффициенты поглощения изомеров ксилола взяты из [1]. Концентрации атмосферных газов приведены в табл. 2. Концентрация изомеров ксилола принималась равной 1 ppm (пдк изомеров ксилола согласно [6] составляет 50 мг/м^3 , или 11 ppm).

Таблица 2

Газ	H ₂ O	CO ₂	O ₃	N ₂ O	CH ₄
$x, \text{ ppm}$	$1,88 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^0$
SO ₂	NO ₂	NH ₃	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
$3 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$

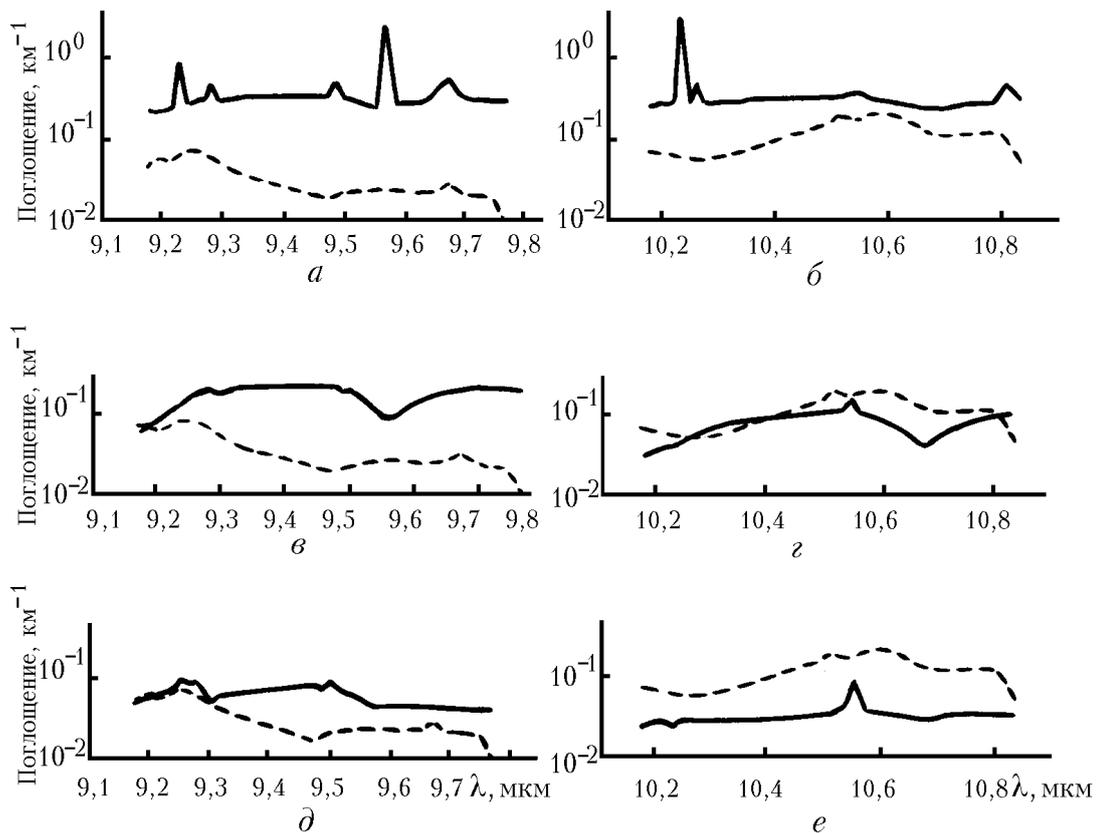


Рис. 2. Коэффициенты поглощения воздуха (сплошные линии) и смеси изомеров ксилола (штриховые линии) для трех случаев: 1) чистый воздух (а, б); 2) воздух, очищенный от H₂O (в, г); 3) воздух, очищенный от H₂O и CO₂ (д, е), для 9-микронной области генерации CO₂-лазера (а, в, д) и 10-микронной области (б, г, е)

Анализ результатов моделирования (рис. 2) позволяет сделать следующие выводы:

в неочищенном воздухе невозможно определять концентрации изомеров ксилола при концентрации последних в 1 ppm (это возможно только на уровне пдк) ни в 9- ни в 10-микронной области генерации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера (см. рис. 2, а, б);

в очищенном от водяного пара воздухе можно обнаружить изомеры ксилола только в 10-микронной области даже при концентрации ксилола в 1 ppm (см. рис. 2, в, з); вероятные переходы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера 10P(10)–10P(50);

в очищенной от водяного пара и углекислого газа воздушной смеси обнаружить изомеры ксилола можно также только в 10-микронной области; возможно обнаружение концентрации ниже 1 ppm (см. рис. 2, д, е).

Выводы

На основании результатов эксперимента по измерению коэффициентов поглощения *p*-ксилола и численному моделированию возможности обнаружения изомеров ксилола в воздухе ОА-газоанализатором на $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазере можно сделать следующие выводы:

значения коэффициентов поглощения *p*-ксилола, полученные в настоящей работе, в пределах погрешностей эксперимента совпадают с аналогичными значениями [1];

для успешного обнаружения изомеров ксилола в воздухе необходимо осушать исследуемую смесь;

обнаружение возможно только в 10-микронной области генерации $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ -лазера;

для более точного обнаружения изомеров ксилола при концентрациях ниже 1 ppm необходимо не только осушать воздушную смесь, но и освободиться от углекислого газа и аэрозоля.

1. Meyer P.L., Sigrist M.W. Air-pollution monitoring with a mobile CO₂ laser photoacoustic system. Final Report SNF/NPF14. Pr. N 4.684.083.14. 1988. CH-8093, Zurich, Switzerland.
2. Агеев Б.Г., Астафурова Т.П., Пономарев Ю.Н. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 7. С. 986–990.
3. Жаров В.П. Новые методы спектроскопии. Новосибирск: Наука, 1982. С. 126–202.
4. Арефьев В.Н., Сизов Н.И. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 6. С. 1361–1364.
5. Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R.H. et al. // JQSRT. 1992. V. 8. P. 469–507.
6. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной. Л.: Химия, 1977. Т. 1. 608 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
2 августа 1995 г.

B.G. Ageev, M.Yu. Kataev, Yu.N. Ponomarev, V.A. Sapozhnikova. **Optoacoustic Detection of Xylenes.**

A possibility to detect xylene (C₈H₁₀) in the air by means of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ laser is demonstrated. The results of photoacoustic measurements of *p*-xylene absorption coefficients at CO₂ laser wavelengths within 10 μm band are presented. Optimum conditions for xylene vapors detection at 1 ppm concentration level are determined by numerical simulation.