

Simultaneous detection of NO₂ and SO₂ gases using differential optical absorption spectroscopy

Abolhasan Mobashery^{1*}¹ Faculty of Applied Science, Malek Ashtar University of Technology, Iran (*Correspondence: amobi@mut-es.ac.ir)

ARTICLE INFO

Article history:

Article Type: Research paper

Received: 05 January 2020

Received in revised form: 05 March 2020

Accepted: 04 May 2020

Available online: 21 May 2020

Keywords: Differential Optical Absorption Spectroscopy, gas detection, Sulphur dioxide, Nitrogen dioxide, Limit of detection, gas cel

ABSTRACT

Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is a technique used to determine the concentration of gaseous pollutants in the environment. This method is used to measure the concentration of pollutants in a vertical column of the atmosphere over long distances. Typically, the absorption spectra of various gases present in the atmosphere overlap in the ultraviolet-visible spectral region. Specifically, the absorption spectra of SO₂ and NO₂ gases overlap in the 290~310 nm wavelength range. As such, the presence of NO₂ can lead to errors in determination of the concentration of SO₂. This paper has thus developed an algorithm to simultaneously determine the concentrations of both SO₂ and NO₂ using the differential absorption method. To test the proposed algorithm, an empirical lab setup was established, and spectroscopic measurement trials were conducted. In this algorithm, the gas absorption spectrum is divided into two components: One fast-changing part and another slow-varying component. The fast-changing component of the absorption spectrum is used for gas detection, while the slow-changing component is used to determine the gas concentration. The experimental setup includes a deuterium-halogen light source, a 20 cm single-pass cell, and a spectrometer. To detect the concentration values for the two gases, various known concentrations of NO₂ and then SO₂ were introduced into the gas cell, and calibration curves were plotted for each gas separately. Subsequently, different concentrations of the SO₂/NO₂ gas mixture were introduced into the gas cell, and a calibration curve was recorded for the gas mixture. Using these curves and the proposed algorithm, the concentrations of the two gases were determined with a 1% accuracy. When both gases were present in the mixture, the detection limits were found to be 72.7 ppm for SO₂ and 14.0 ppm for NO₂.

Cite this article: Abolhasan Mobashery "Simultaneous detection of NO₂ and SO₂ gases using differential optical absorption spectroscopy" *AppliedElectromagnetics*, vol. 13(1), pp. 39-46, 2020.

DOR: <https://dor.isc.ac/dor/20.1001.1.26400103.14.013.1.0>

© The Author(s).

Publisher: Imam Hossein

آشکارسازی هم‌زمان گازهای NO₂ و SO₂ با استفاده از روش بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی

ابوالحسن مبشری^۱

^۱استادیار، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ایران (نویسنده مسئول amobi@mut-es.ac.ir)

چکیده

بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی یک روش برای تعیین غلظت آلاینده‌های گازی محیط است. از این روش برای تعیین غلظت ستون آلاینده‌های جوی در طول مسیرهای طولانی در جو استفاده می‌شود. معمولاً طیف جذبی گازهای مختلف موجود در جو، در ناحیه طیفی فرابنفش - مرئی باهم همپوشانی دارند. طیف جذبی گازهای SO₂ و NO₂ در ناحیه طول‌موجی ۲۹۰-۳۱۰ nm باهم همپوشانی دارند و حضور گاز NO₂ باعث بروز خطا در تعیین غلظت گاز SO₂ خواهد شد؛ بنابراین، در این مقاله الگوریتمی برای تعیین غلظت دو گاز SO₂ و NO₂ به روش جذب تفاضلی، به صورت هم‌زمان، به کار گرفته شده است. برای آزمون الگوریتم موردنظر، یک چیدمان آزمایشگاهی برپا و آزمون‌ها بیناب‌نگاری انجام شده است. در الگوریتم موردنظر، بیناب جذبی گازها به دو بخش کند تغییر و تند تغییر تجزیه شده است. بخش تند تغییر بیناب جذب برای آشکارسازی گاز و بخش کند تغییر آن برای تعیین غلظت گاز استفاده شده است. چیدمان آزمایشگاهی موردنظر شامل چشمه دوتریوم - هالوژن، سلول تک عبوری با طول ۲۲ cm و بیناب‌نگار است. برای تشخیص غلظت دو گاز، ابتدا غلظت‌های مختلف و معلوم گاز NO₂ و سپس گاز SO₂ وارد سلول گاز شده و منحنی کالیبراسیون برای این گازها، به صورت جداگانه، رسم شده است. سپس غلظت‌های متفاوت از ترکیب گاز SO₂/NO₂ وارد سلول گاز شده است و منحنی کالیبراسیون برای ترکیب دو گاز ثبت شده است. با استفاده از این منحنی‌ها و الگوریتم موردنظر، غلظت دو گاز با دقت ۲٪ تعیین شد. همچنین حد آشکارسازی ppm ۱۴۰ برای گاز SO₂ و ۸/۷۲ ppm برای گاز NO₂ در حالت ترکیب دو گاز به دست آمد.

مشخصات مقاله

تاریخچه مقاله:

نوع مقاله: علمی پژوهشی

دریافت: ۱۴۰۳/۱۰/۱۶

بازنگری: ۱۴۰۳/۱۲/۱۵

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۲/۱۴

ارائه آنلاین: ۱۴۰۴/۰۲/۳۱

کلید واژه ها:

بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی،
آشکارسازی گاز، دی‌اکسید گوگرد،
دی‌اکسید نیتروژن، حد آشکارسازی، سلول
گاز

استناد: مبشری، ابوالحسن. آشکارسازی هم‌زمان گازهای NO₂ و SO₂ با استفاده از روش بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی. الکترومغناطیس

کاربردی. (۱۴۰۴); ۱۳(۱): ۳۹-۴۶.

DOR: <https://dor.isc.ac/dor/۲۰.۱۰۰۱.۱.۲۶۴۵۵۱۵۳.۱۴۰۴.۱۳.۱۵.۰>

© نویسنده(گان) حق نشر و حقوق کامل انتشار را برای خود محفوظ می‌دارند.

ناشر: دانشگاه جام امام حسین(ع).



۱- مقدمه

کردن با آن‌ها، به‌عنوان ابزارهای آزمایشگاهی شناخته می‌شوند و برای اندازه‌گیری‌های محیطی مناسب نیستند.

حس‌گرهای الکتروشیمیایی به دلیل ارزان بودن در بسیاری از کاربردهای خانگی استفاده می‌شوند ولی دقت این نوع حسگرها در اثر دما، رطوبت نسبی محیط و واکنش با آلاینده‌های محیطی به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد [۱۵ و ۱۶]. نکته دیگر در مورد این حسگرها موضعی بودن عملکرد آن‌ها است. به‌عبارت‌دیگر، داده‌های این حسگرها محدود به نقطه نصب است و امکان اندازه‌گیری از راه دور را ندارند. بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی [۱۷] و روش‌های لیزری مثل لیدار جذب تفاضلی (DIAL^۳) [۱۸] امکان پایش جو تا فاصله چند ده کیلومتری را فراهم می‌کنند، درحالی‌که اندازه‌گیری راه دور خارج از محدوده عملکرد سایر حسگرهای گاز است. ابزار DOAS مزایای فن‌های بیناب‌نگاری مانند لیدار جذب تفاضلی [۱۸] و بیناب‌نگاری جذب لیزر دیود قابل تنظیم (TDLAS^۴) [۱۹] از جمله کالیبراسیون ذاتی، حساسیت خوب تا چندین ppt [۲۰ و ۲۱]، و قابلیت نظارت بر مناطق بزرگ را دارد. علاوه بر این سامانه‌های DOAS ناکننا^۵ [۲۲] که از نور خورشید به‌عنوان چشمه نور استفاده می‌کنند، در برابر سامانه‌های لیزری، مزیت هزینه کمتر و صرفه‌جویی در زمان را دارا هستند.

این مقاله اولین گام برای برپایی چیدمان DOAS فضای آزاد برای اندازه‌گیری آلاینده‌های جوی در مناطق شهری است. هدف آن اندازه‌گیری غلظت گازهای آلاینده به‌ویژه گازهای NO₂ و SO₂ است. برای نیل به این هدف، ابتدا یک چیدمان آزمایشگاهی برپاشده است و الگوریتمی برای شناسایی هم‌زمان گازهای NO₂ و SO₂ در نظر گرفته شده است. دلیل انتخاب این دو گاز، اثرات مضر زیست‌محیطی آن‌ها و هم‌پوشانی طیف جذبی آن‌ها در ناحیه فرابنفش - مرئی است. در این مقاله چیدمان و الگوریتم موردنظر توضیح داده شده است.

۲- بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی

اساس اندازه‌گیری‌های بیناب‌نگاری و بسیاری از روش‌های تجزیه و تحلیل کمی گازها در جو و آزمایشگاه، قانون بیر - لامبرت^۶ است. برای تجزیه و تحلیل جذب‌های گازی یا مایع، قانون بیر - لامبرت را می‌توان به‌صورت زیر نوشت [۲۳]:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left[-L \sum_i c_{i\lambda} \sigma_i(\lambda) \right] \quad (1)$$

که $c_{i\lambda}$ میانگین ضریب جذب نمونه نام در طول موج λ و $\sigma_i(\lambda)$ سطح مقطع جذب نمونه نام در طول موج λ است. شکل (۱) طرح‌واره چیدمان بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی را نشان می‌دهد.

طبق برآورد سازمان جهانی بهداشت سالانه هفت میلیون نفر در سراسر جهان در اثر آلودگی هوا جان خود را از دست می‌دهند. عامل ایجاد آلودگی هوا می‌تواند منابع طبیعی و انسانی باشد. [۱]. عامل ایجاد آلودگی هوا می‌تواند منابع طبیعی و انسانی باشد. با این وجود سهم فعالیت‌های انسانی بسیار بیشتر از منابع طبیعی است. به‌عنوان مثال، میزان آلاینده‌های تولیدشده توسط نیروگاه‌ها بیش از ظرفیت جذب طبیعت است، زیرا مشخص شده است که ظرفیت نگهداری و جذب بیوسفر هرچند بسیار زیاد است، اما پایان پذیر است. بنابراین، اولین قدم برای کنترل آلودگی، درک میزان انتشار از هر چشمه است [۲]. مهم‌ترین آلاینده‌های تولیدشده توسط نیروگاه‌ها، خودروها و صنایع، اکسیدهای کربن و نیتروژن شامل CO_x و NO_x، ترکیبات گوگردی مانند SO₂، SO₃، H₂S، ترکیبات آلی و هالوژن دار و ذرات ریز معلق در هوا هستند [۲].

باتوجه به اهمیت شناسایی و آشکارسازی گازهای آلاینده موجود در جو زمین، روش‌های بیناب‌نگاری مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است. مهم‌ترین و پرکاربردترین این روش‌ها، بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی (DOAS^۱) است [۳]. زمانی که بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی توسط ناکسون [۴] در اوایل دهه ۱۹۸۰ پیشنهاد شد، این روش به‌عنوان یک روش قدرتمند برای شناسایی آلاینده‌ها مدنظر قرار گرفت [۵]. پلات و پرر [۶] این فناوری را برای تحقیق در مورد لایه تروپوسفر جو گسترش دادند. ویتا و همکاران [۷] یک ابزار سبک، قابل حمل و کم‌مصرف DOAS برای اندازه‌گیری گازهای خروجی یک آتش‌فشان شامل SO₂ و NO₂ را طراحی و پیاده‌سازی کردند. دجنر و همکاران [۸] مجموعه‌ای از سامانه‌های سنجش نوری را با استفاده از یک لامپ LED به‌عنوان چشمه نور توسعه دادند. در مقایسه با منابع سنتی نور دوتریوم و زنون، چشمه نور LED ارزان‌تر، ماندگارتر، پایدارتر و مناسب‌تر برای نظارت محلی و بر خط است.

روش‌های حسگری مختلفی مثل کروماتوگرافی گازی [۹]، نورتایی شیمیایی^۲ [۱۰]، بیناب‌نگاری نوری-صوتی [۱۱]، حسگرهای فیبر نوری [۱۲ و ۱۳] و حسگرهای مقاومت شیمیایی [۱۴] برای شناسایی و تعیین غلظت گازها استفاده می‌شود. مزیت اصلی روش DOAS بر سایر روش‌های شناسایی گازها، هزینه کمتر و صرفه‌جویی در زمان است. در مقابل، حسگرهای کروماتوگرافی گازی و نورتایی شیمیایی به دلیل ابعاد بزرگ و هزینه بسیار زیاد و همچنین نیاز به تخصص ویژه برای کار

۳- Differential Absorption LIDAR.

۴- Tunable Diode Laser Spectroscopy.

۵- passive.

۶- Beer-Lambert.

۱ - Differential Optical Absorption Spectroscopy.

۲- chemiluminescence.

نانومتر، این محدوده را می‌توان به‌عنوان ناحیه اثرانگشت انتخاب کرد. جدول (۱) مقدار سطح مقطع جذب این دو گاز در ناحیه‌های طیفی ذکر شده را نشان می‌دهد. در ناحیه طیفی ذکر شده، بین دو گاز NO_2 و SO_2 تداخل کمی وجود دارد که اندازه‌گیری مقادیر کم گاز SO_2 را دچار مشکل می‌کند. برای رفع این مشکل، سطح مقطع جذب NO_2 و SO_2 را می‌توان به دو بخش کند تغییر و تند تغییر جدا کرد [۲۰]:

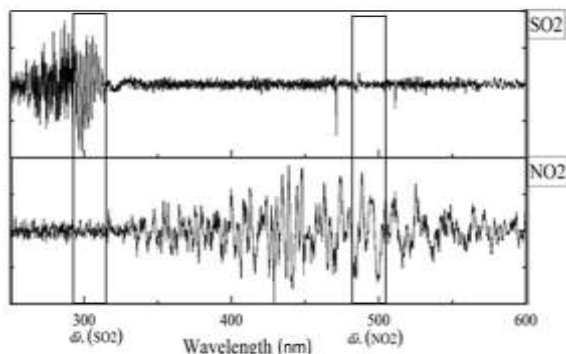
$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (3)$$

که در آن $\sigma_{i0}(\lambda)$ به آرامی و $\sigma'_i(\lambda)$ به سرعت با طول موج λ تغییر می‌کند. معنی تغییر سریع و آهسته سطح مقطع جذب به‌عنوان تابعی از طول موج، مربوط به پهنای ناحیه طول موجی مشاهده شده و عرض باندهای جذب است.

جدول (۱). سطح مقطع جذب گازهای NO_2 و SO_2 [۲۴].

مولکول	بازه طول موج (nm)	سطح مقطع جذب تفاضلی (10^{-19} cm/molec.)
SO_2	۲۰۰-۲۳۰	۶۵
	۲۹۰-۳۱۰	۵/۷
NO_2	۳۳۰-۵۰۰	۲/۵

در شکل (۳)، با اعمال یک فیلتر به بالا گذر بر بیناب جذب دو گاز NO_2 و SO_2 ، بخش کند تغییر سطح مقطع جذب حذف شده است و صرفاً بخش تند تغییر آن نشان داده شده است [۲۴]. همان‌طور که دیده می‌شود، با وجود اینکه بیناب دو گاز بر روی یکدیگر اثر متقابل دارند ولی الگوی بینایی آن‌ها در نواحی بینایی انتخاب شده، با یکدیگر تفاوت دارد. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، با استفاده از این روش و مقایسه بخش تند تغییر بیناب جذبی دو گاز می‌توان، شناسایی دو گاز را به‌صورت دقیق و بدون تداخل بین گازها انجام داد.



شکل (۳): بخش تند تغییر بیناب جذبی دو گاز SO_2 (شکل بالا) و NO_2 (شکل پایین). برای هر گاز دو ناحیه طیفی مجزا به پهنای تقریبی ۲۰ nm مشخص شده است که الگوی یکتای قابل تشخیص دارند [۲۴].

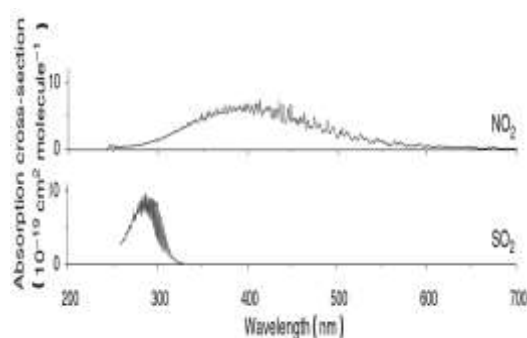


شکل (۱): طرح‌واره بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی. در این چیدمان نوعی، پرتو نور با شدت $I_0(\lambda)$ از درون یک ماده جاذب با ضخامت L و غلظت C عبور می‌کند و شدت $I(\lambda)$ در آشکارساز ثبت می‌شود.

سطح مقطع جذب $(\sigma(\lambda))$ که ویژگی خاص هر نمونه است را می‌توان در آزمایشگاه اندازه‌گیری کرد و یا در مراجع معتبر یافت. با مشخص بودن طول مسیر نور، L می‌توان غلظت گاز، C را از نسبت اندازه‌گیری شده $I_0(\lambda) / I(\lambda)$ طبق رابطه زیر محاسبه کرد [۲۳]:

$$\sum_i c_{iz} \sigma_i(\lambda) = \frac{\log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{L} = \frac{D}{L} \quad (2)$$

که در آن D نشان‌دهنده چگالی نوری^۱ یک‌لایه از یک نمونه خاص است. در این رابطه، در صورتی می‌توان مقدار غلظت گاز را به دست آورد که بیناب جذب گازهای موجود در نمونه در ناحیه بینایی موردنظر هم‌پوشانی نداشته باشند. سطح مقطع جذب کمیتهی است که مقدار آن در آزمایشگاه قابل اندازه‌گیری است و اغلب به فشار نیز وابسته است. منحنی مشخصه جذب گازهای NO_2 و SO_2 در شکل (۲) نشان داده شده است. در ناحیه فرابنفش بیشترین تداخل مربوط به O_2 با SO_2 است، اما در شرایط عادی در فرایند احتراق ناشی از سوخت‌های فسیلی غلظت گاز ازن ناچیز است و تأثیر چندانی بر اندازه‌گیری‌ها نخواهد داشت؛ بنابراین از آن صرف‌نظر می‌شود.



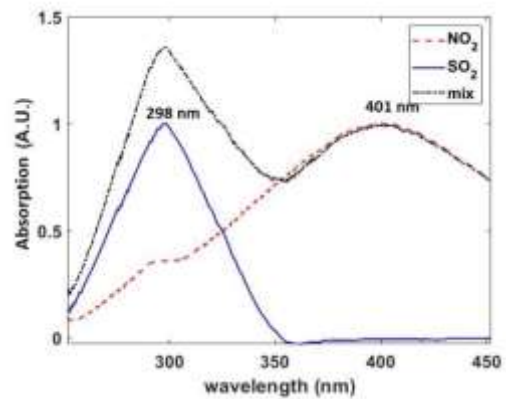
شکل (۲): منحنی جذب مولکول SO_2 و NO_2 [۲۴]. محور عمودی سطح مقطع جذب را نشان می‌دهد.

طبق شکل (۲) بهترین بازه طول موجی که برای تشخیص NO_2 مناسب است، ۳۳۰ تا ۵۰۰ نانومتر است که کمترین تداخل را با سایر گازها دارد. برای گاز SO_2 به دلیل شدت بالای جذب آن در محدوده ۲۸۰ تا ۳۲۰

^۱ - Optical Density.

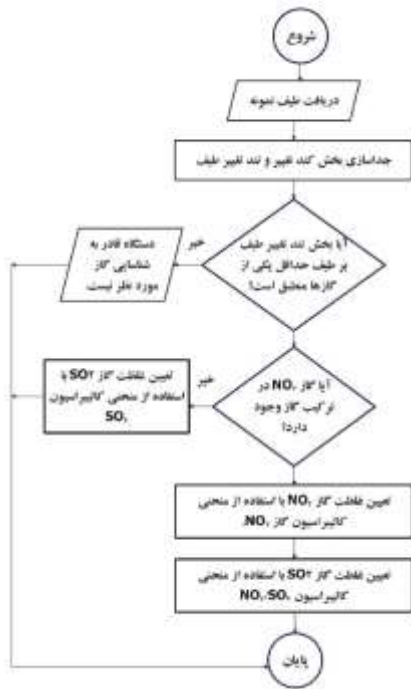
۳- تشخیص کیفی و کمی گازهای NO₂ و SO₂

همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، گازهای NO₂ و SO₂ در طول موج‌های نزدیک به ۳۰۰ nm همپوشانی دارند. در شکل (۴)، بیناب جذب این گازها بدون در نظر گرفتن بخش تند تغییر نشان داده شده است. در این شکل، موقعیت قله جذب هر گاز بر حسب طول موج و تأثیرپذیری این قله جذب از حضور یا عدم حضور گاز دوم موردنظر است. به همین دلیل منحنی جذب هر کدام از گازها به صورت مستقل بهنجار شده است و منحنی جذب مخلوط دو گاز، حاصل جمع جذب بهنجار شده هر کدام از گازها است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، حضور گاز NO₂ باعث می‌شود که قله بیناب جذب گاز SO₂ در نقطه ۲۹۸ nm افزایش یابد و در نهایت به نتیجه‌ای اشتباه در غلظت این گاز منجر شود. برای رفع این مشکل و با توجه به اینکه حضور گاز SO₂ اثری بر شدت جذب گاز NO₂ در طول موج ۴۰۱ nm ندارد، گاز NO₂ به‌عنوان گاز مبنا در نظر گرفته و با استفاده از یک الگوریتم غلظت گازها به صورت دقیق تعیین می‌شوند.



شکل (۴): تغییرات جذب گازهای SO₂ و NO₂ و مخلوطی از دو گاز بر حسب طول موج. قله جذب گاز SO₂ در طول موج ۲۹۸ nm و برای گاز NO₂ در طول موج ۴۰۱ nm مشاهده می‌شود. در طیف مخلوط دو گاز، حضور گاز NO₂ باعث افزایش قله جذب گاز SO₂ می‌شود.

اساس کار الگوریتم موردنظر برای آشکارسازی گازها بر دو مرحله کیفی و کمی استوار است. بخش تند تغییر بیناب جذب برای تشخیص کیفی و بخش کند تغییر آن برای تشخیص کمی استفاده می‌شود. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، بخش تند تغییر بیناب جذبی این دو گاز با یکدیگر همپوشانی ندارند و معیار مناسبی برای تشخیص حضور یا عدم حضور آن در محیط است. در ابتدا در بخش کیفی، حضور گاز NO₂ و یا SO₂ تعیین می‌شود. در بخش کمی، در صورت حضور گاز NO₂، غلظت آن از منحنی کالیبراسیون مربوطه تعیین می‌شود و برای تعیین غلظت گاز SO₂ از منحنی کالیبراسیون ترکیب گازهای NO₂/SO₂ استفاده می‌شود. در صورت عدم حضور گاز NO₂، غلظت گاز SO₂ از منحنی کالیبراسیون جداگانه‌ای که صرفاً برای گاز SO₂ آماده شده است، تعیین خواهد شد. شکل (۵) روند نمای الگوریتم موردنظر را نشان می‌دهد.



شکل (۵): روند نمای الگوریتم مورد استفاده برای تشخیص ترکیب دو گاز

۴- چیدمان DOAS

یک ابزار متعارف DOAS از یک چشمه نور، مانند یک لامپ دوتریوم یا هر چشمه نور دیگری حتی خورشید یا ماه و یک چیدمان نوری برای ارسال و دریافت نور از طریق یک مسیر نوری تشکیل شده است. بسته به نوع کاربرد، چینش‌های گوناگونی وجود دارد، اما شکل پایه این سیستم به‌طور کلی شامل یک آشکارساز است که پرتوی نور ساطع شده از چشمه نور در یک مسیر نوری با طول مشخص را دریافت و آشکارسازی می‌کند. یک رایانه وظیفه تحلیل داده‌های به‌دست‌آمده از آشکارساز را به عهده دارد. شکل (۶) طرح‌واره و تصویر چیدمان برپاشده را نشان می‌دهد.



شکل (۶): (بالا) طرح‌واره چیدمان روش DOAS و (پ) تصویری از چیدمان آزمایشگاهی استفاده شده برای بینی‌نمایی گازها.

سلول گاز یک بار عبور استفاده شده است. باتوجه به ثابت بودن شدت چشمه نور و همچنین مشخص بودن سطح مقطع جذب گازهای NO_2 و SO_2 ، طول سلول گاز، تعیین کننده دقت آشکارسازی خواهد بود. اگر رابطه (۱) برای یک گاز بازنویسی شود، مقدار غلظت گاز را می توان از رابطه (۴) به دست آورد:

$$c = \frac{1}{\sigma L} \ln \frac{I_0}{I} \quad (4)$$

که در آن I شدت نور عبوری از سلول جذبی در حالتی که هیچ نمونه ای در آن وجود ندارد، I شدت نور عبوری از سلول جذب در حضور ماده مورد تحلیل، σ سطح مقطع جذب، L طول مسیر عبور نور از سلول تشخیص و c غلظت ماده مورد نظر درون سلول گاز است.

دستگاه های بیناب نگار پیشرفته امروزی از طریق

میانگین گیری مقدار $\ln \frac{I_0}{I}$ را به دست می آورند. با در نظر گرفتن

این نکته می توان رابطه (۴) را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$Precision(ppb) \cong \frac{spectrometer\ precision}{\sigma L(P/kT)} \times 10^9 \quad (5)$$

که در آن P و T به ترتیب دما و فشار سلول و k ثابت بولتزمن است. با فرض اینکه آشکارساز بتواند با دقت 3×10^{-5} [۲۵] مقدار $\ln \frac{I_0}{I}$ را به دست آورد با استفاده از رابطه (۵) برای دستیابی به دقت ۱ ppb برای گاز NO_2 به سلول گازی به طول ۱۷۴۰۰ cm نیاز است. در دقت ۱ ppm، طول سلول گاز برای گاز NO_2 به ۱۷/۴ کاهش می یابد. به صورت مشابه برای گاز SO_2 ، برای دقت های آشکارسازی ۱ ppb و ۱ ppm به ترتیب به سلول گازی با طول ۱۷۴۰۰ و ۲۰/۳ cm نیاز است. جدول (۳) خلاصه این داده ها را نشان می دهد. برای انجام این محاسبات، فشار گاز ورودی به سلول برابر ۱ bar و دمای آن 25°C در نظر گرفته شده است.

جدول (۳). طول مسیر لازم برای محاسبه غلظت SO_2 و NO_2 در

غلظت های ۱ ppm و ۱ ppb

گاز	سطح مقطع جذب ($\text{cm}^2/\text{molecule}$)	طول سلول برای دقت ۱ ppb (cm)	طول سلول برای دقت ۱ ppm (cm)
SO_2	$5/7 \times 10^{-19}$ @ ۲۹۰ nm	۱۷۴۰	۱۷/۴
NO_2	$2/5 \times 10^{-19}$ @ ۴۰۵ nm	۲۰/۳	۲۰/۳

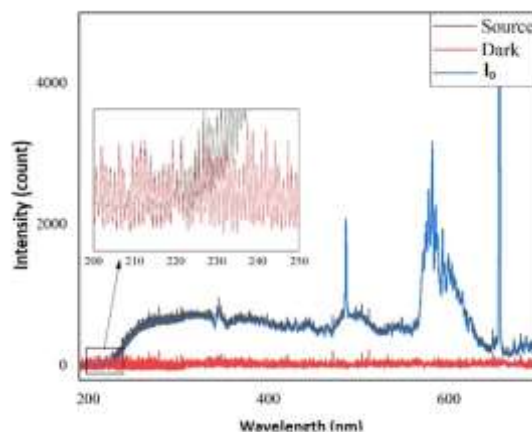
با در نظر گرفتن وجود عوامل کاهش دهنده شدت نور چشمه در داخل سلول گاز، طول آن برابر ۲۲ cm در نظر گرفته شده است و آزمون ها با این سلول گاز انجام شده است.

در این پژوهش از یک سیلندر گاز SO_2 با غلظت ۹۹/۹٪ استفاده شده است. سایر ترکیبات این سیلندر و غلظت آن ها در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول (۲). ترکیب گاز سیلندر استاندارد SO_2

غلظت	نوع گاز
۹۹/۹	دی اکسید گوگرد
≤ 50 ppm	اکسیژن
≤ 100 ppm	نیتروژن
≤ 200 ppm	تری اکسید گوگرد
≤ 50 ppm	رطوبت

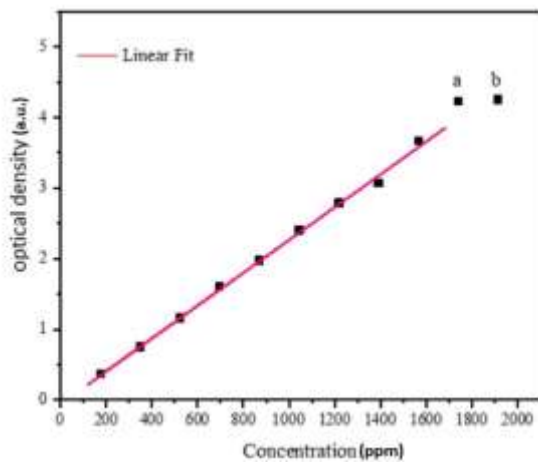
برای آزمون های گاز NO_2 از یک سیلندر گاز حاوی ۱۰٪ گاز NO_2 استفاده شده است. گاز زمینه این سیلندر نیتروژن است. بیناب نگار استفاده شده در آزمون ها، بیناب نگار Maya شرکت ocean optics است. چشمه نور استفاده شده یک لامپ دوتریوم-هالوزن است که بازه بینایی آن ۱۱۰۰ nm - ۲۰۰ nm است. بیناب میانگین چشمه مورد استفاده که توسط بیناب نگار Maya ثبت شده است در شکل (۷) در بازه ۲۰۰ تا ۶۰۰ nm نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، بازدهی پایین این اسپکترومتر در طول موج های کمتر از ۲۵۰ nm باعث شده است که شدت ثبت شده در این ناحیه، از مرتبه نوفه آشکارساز باشد. در این شکل، نوفه پس زمینه نیز نشان داده شده است. اختلاف بین بیناب ثبت شده چشمه و پس زمینه، مقدار I را نشان می دهد.



شکل (۷): بیناب چشمه بعد از ۱۰ بار میانگین گیری. نوفه بیناب نگار در پایین شکل نمایش داده شده است. به دلیل حساسیت پایین آشکارساز بیناب نگار، شدت چشمه در طول موج های کمتر از ۲۵۰ nm از مرتبه نوفه آشکارساز است.

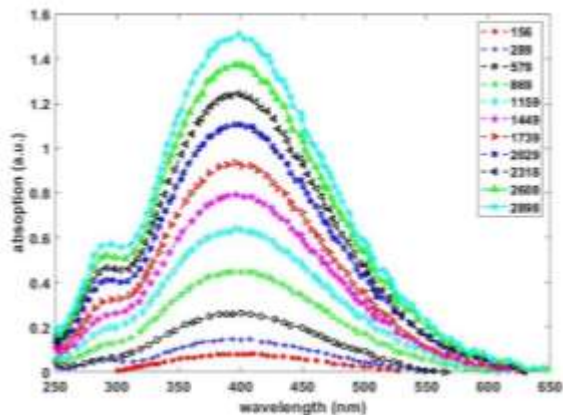
یکی از بخش های آزمون بیناب نگاری گازها، انتخاب طول مناسب برای سلول گاز است. در این پژوهش، برای سادگی، از

برای محاسبه چگالی نوری، در شکل (۹) ناحیه‌ای با پهنای 20 nm اطراف قله 284 nm در نظر گرفته شده است و مساحت این ناحیه به‌عنوان چگالی نوری محاسبه شده است. مقدار چگالی نوری متناسب با هر غلظت، در شکل (۱۰) نشان داده شده است و به روش حداقل مربعات، منحنی کالیبراسیون متناظر رسم شده است. در رسم نمودار کالیبراسیون از شدت اشباع صرفه نظر شده است. نقاط a و b تفسیر ناصحیح از دو غلظت 1740 و 1914 را نشان می‌دهند. با استفاده از این منحنی کالیبراسیون و چیدمان شکل (۶) می‌توان غلظت گاز مجهول را به ازای چگالی نوری به دست آورد.



شکل (۱۰): منحنی کالیبراسیون گاز SO_2 با استفاده از غلظت‌های گاز نشان داده شده در شکل (۹). نقاط a و b به ترتیب شدت اشباع مربوط به دو غلظت 1740 ppm و 1914 ppm است.

خط برازش شده به نقاط منحنی کالیبراسیون دارای شیب 0.00294 و عرض از مبدأ 0.06285 با علامت منفی است. شکل (۱۱) بیناب جذب برای گاز NO_2 را نشان می‌دهد. این شکل پس از حذف نوفه‌های دستگاه رسم شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود با تجهیزات استفاده شده، بیشترین جذب در طول موج 403 nm رخ داده است.



شکل (۱۱): بیناب جذب هموار شده گاز NO_2 . منحنی‌ها از پایین به بالا افزایش غلظت گاز ورودی به سلول و در نتیجه افزایش جذب را نشان می‌دهند.

شکل (۸) سلول نوری ساخته شده را نشان می‌دهد. این سلول از نوع یکبار عبور است. به عبارت دیگر، پرتوهای نور یکبار از سلول عبور می‌کنند. محل ورود و خروج گاز در بالای سلول در نظر گرفته شده است و ورود و خروج نور در راستای بخش شیشه‌ای سلول است. برای جلوگیری از جذب گاز توسط دیواره‌های سلول، از لوله شیشه‌ای استفاده شده است. ساختار طراحی شده برای سلول به صورتی است که به راحتی با تعویض لوله شیشه‌ای می‌توان طول سلول گاز را تغییر داد.

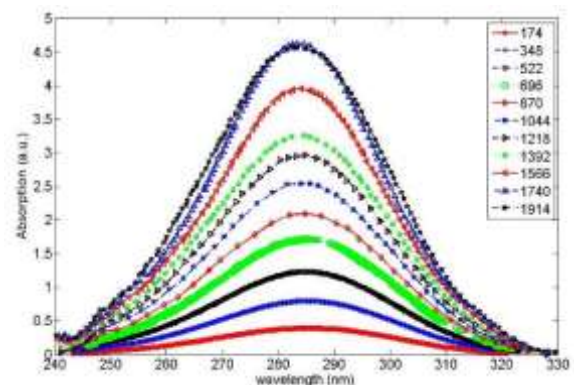


شکل (۸): سلول نوری ساخته شده برای بیناب‌نگاری گازهای SO_2 و NO_2 .

۱-۴- به دست آوردن منحنی کالیبراسیون گازهای SO_2 و NO_2 به صورت مجزا

در اولین مرحله برای شناسایی گازها، مقادیر متفاوت و معلومی از غلظت هر کدام از گازها وارد سلول گاز شد. سپس مقدار شدت پرتو خروجی اندازه‌گیری شد. با در نظر گرفتن ضریب جذب هر گاز، مقدار چگالی نوری محاسبه و در نهایت منحنی کالیبراسیون رسم شده است.

شکل (۹) منحنی جذب گاز SO_2 در سلول گاز را نشان می‌دهد. در این شکل، با افزایش غلظت گاز ورودی، مقدار جذب به تدریج افزایش می‌یابد تا جایی که سلول به اشباع برسد و افزایش غلظت گاز منجر به افزایش جذب نشود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های مربوط به غلظت‌های 1740 ppm و 1914 ppm همدیگر را قطع می‌کنند که نشان دهنده اشباع شدن سلول گاز است.



شکل (۹): منحنی جذب گاز SO_2 در سلول گاز. منحنی‌ها از پایین به بالا افزایش غلظت گاز ورودی به سلول و در نتیجه افزایش جذب را نشان می‌دهند. بالاترین منحنی‌های جذب مربوط به غلظت‌های 1740 ppm و 1914 ppm است. تقاطع این منحنی‌های جذب نشان دهنده اشباع سلول گاز است.

۳-۴- تعیین غلظت مخلوط دو گاز با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون

برای سنجش الگوریتم معرفی شده، ترکیب‌های مختلف از گازهای NO_2 و SO_2 ساخته شد. ترکیب گازهای موردنظر با استفاده از روش ارائه شده در استاندارد ISO ۶۱۴۴:۲۰۰۳ [۲۶] و باتوجه به غلظت اولیه هر گاز در آزمایشگاه آماده‌سازی شده است. گازهای اولیه از منابع معتبر تهیه شده است؛ بنابراین، غلظت ارائه شده توسط فروشنده مینا قرار گرفته است و رقیق‌سازی غلظت گاز برای رسیدن به غلظت مشخص انجام شده است. گاز پایه برای رقیق‌سازی و آماده‌سازی ترکیب گاز موردنظر، نیتروژن بوده است.

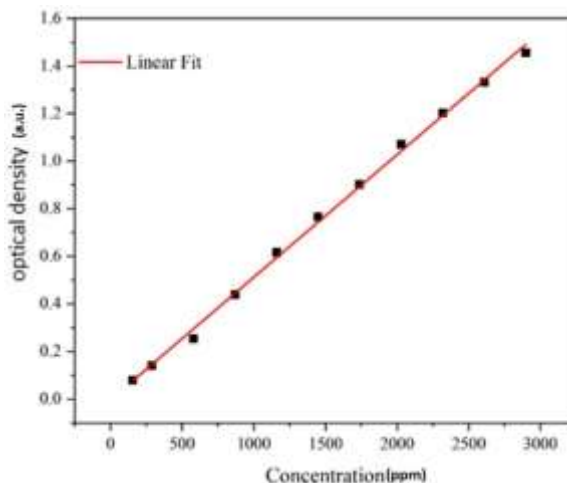
هرکدام از این ترکیبات به تدریج و به صورت مجزا وارد سلول گاز شد. در نهایت با استفاده از منحنی‌های کالیبراسیون و با استفاده از الگوریتم توضیح داده شده، غلظت هرکدام از ترکیبات محاسبه شد. نتایج این آزمون در جدول (۴) نشان داده شده است.

جدول (۴). غلظت‌های مشخص شده و اندازه‌گیری شده برای ترکیب دو گاز

غلظت‌های اندازه‌گیری شده (ppm)		غلظت‌های ایجاد شده (ppm)		ردیف
NO_2	SO_2	NO_2	SO_2	
۱۵۹/۱	۸۷۷	۱۵۶	۸۷۰	۱
۲۸۳/۲	۱۷۰/۵	۲۸۹	۱۷۴	۲
۵۷۰/۳	۳۴۲/۸	۵۷۹	۳۴۸	۳
۸۸۲	۵۲۹/۸	۸۶۹	۵۲۲	۴
۸۷۶	۸۷۷	۸۶۹	۸۷۰	۵
۱۱۴۹/۷	۱۰۳۵/۶	۱۱۵۹	۱۰۴۴	۶
۱۱۴۹/۵	۱۲۰۸	۱۱۵۹	۱۲۱۸	۷
۱۱۶۸/۳	۱۵۷۸/۵	۱۱۵۹	۱۵۶۶	۸

بر اساس جدول (۴)، بیشترین خطا برای تعیین غلظت گازها با استفاده از الگوریتم بالا ۲٪ است که مقدار بسیار خوب و قابل قبولی است.

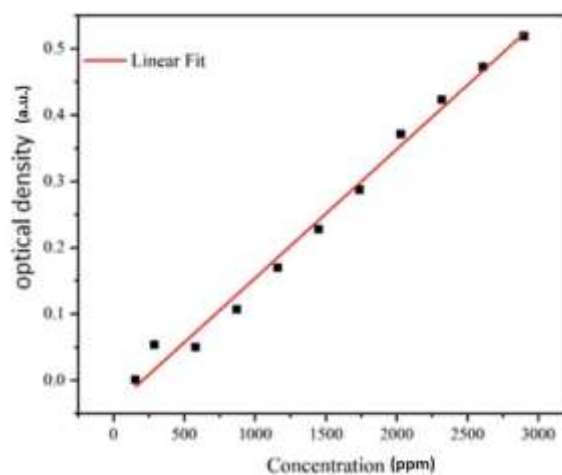
به صورت مشابه، در شکل (۱۱) مساحت ناحیه‌ای به پهنای ۲۰ nm اطراف طول موج ۴۰۳ nm در نظر گرفته شده است و مقدار چگالی نوری سلول حاوی گاز NO_2 محاسبه شده است. مقدار چگالی نوری برحسب غلظت گاز NO_2 در شکل (۱۲) نشان داده شده است. در این شکل با برازش یک خط راست بر داده‌های چگالی نوری، منحنی کالیبراسیون سلول گاز NO_2 رسم شده است.



شکل (۱۲): منحنی کالیبراسیون گاز NO_2 با استفاده از غلظت‌های گاز نشان داده شده در شکل (۱۱).

۲-۴- اندازه‌گیری غلظت گازها به صورت هم‌زمان

باتوجه به تداخل طیف جذب گازهای NO_2 و SO_2 در نزدیکی قله جذب گاز SO_2 ، برای رفع تداخل گاز مینا (NO_2) با این گاز، منحنی کالیبراسیون مخلوط گاز NO_2/SO_2 در ناحیه‌ای به پهنای ۲۰ nm اطراف طول موج ۲۸۴ nm تعیین شده است. این منحنی در شکل (۱۳) رسم شده است.



شکل (۱۳): منحنی کالیبراسیون NO_2/SO_2 در ناحیه‌ای به پهنای ۲۰ nm اطراف طول موج ۲۸۴ nm

۴-۴- حد آشکارسازی^۱ (LOD)

حد آشکارسازی بیانگر کمترین غلظت قابل تشخیص برای یک نمونه، با بهره‌گیری از یک روش معین است. برای تخمین کمی LOD کافی است انحراف معیار استاندارد نمونه‌های پیش‌بینی‌شده را بر شیب خط برازش شده تقسیم کرده و در عدد قراردادی ۳ ضرب کنیم [۲۷]

$$LOD = \frac{3 \times SD}{m} \quad (۶)$$

که SD مقدار انحراف معیار نمونه و m شیب خط برازش منحنی کالیبراسیون نمونه است. مقدار حد تشخیص با استفاده از رابطه (۶) و شیب منحنی کالیبراسیون شکل‌های (۱۰) و (۱۲) برای گازهای SO₂ و NO₂ محاسبه شده است. مقدار حد آشکارسازی برای گاز SO₂ برابر ۷۲/۸ ppm و برای گاز NO₂ برابر ۱۴۰ ppm است.

۵- نتیجه‌گیری

بیناب‌نگاری نوری جذب تفاضلی یک روش دقیق برای آشکارسازی و تعیین غلظت گازها است. این روش برای شناسایی بسیاری از گازهای و ترکیبات جوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. باتوجه‌به اینکه برپایی چیدمان DOAS فضای آزاد برای اندازه‌گیری غلظت گازهای NO₂ و SO₂ در مناطق شهری هدف اصلی نویسنده مقاله است، ابتدا یک چیدمان آزمایشگاهی برپا شده است و الگوریتمی برای شناسایی هم‌زمان گازهای NO₂ و SO₂ در نظر گرفته شده است. بررسی طیف جذبی این دو گاز نشان می‌دهد که طیف جذبی آن‌ها در ناحیه فرابنفش-مرئی هم‌پوشانی دارند. این هم‌پوشانی به صورتی است که دنباله طیف جذبی گاز NO₂ در نزدیکی قله جذب گاز SO₂ در بازه طول موجی ۲۹۰-۳۱۰ nm قرار دارد. به عبارت دیگر، حضور گاز NO₂ باعث می‌شود که در تعیین غلظت گاز SO₂ خطایی ایجاد شود.

در این پژوهش غلظت دو گاز SO₂ و NO₂ به روش جذب تفاضلی اندازه‌گیری شد. برای پیاده‌سازی این روش بیناب‌نگاری از یک چیدمان شامل چشمه نور دوتریم - هالوژن، سلول گاز و بیناب‌نگار استفاده شد. باتوجه‌به حساسیت اسمی آشکارسازی بیناب‌نگار (count) ^{-۵}(۳×۱۰) طول سلول گاز به صورتی انتخاب شد که غلظت بالای گاز باعث اشباع چیدمان نشود و همچنین امکان اندازه‌گیری غلظت‌های پایین گاز نیز وجود داشته باشد. باتوجه‌به تداخل بیناب جذبی گاز NO₂ با قله جذب گاز SO₂ در طول موج ۲۸۴ nm، الگوریتمی پیشنهاد شد که در آن بیناب جذبی گازها به دو بخش کند تغییر و تند تغییر تجزیه شد. از بخش تند تغییر بیناب جذب گاز برای

آشکارسازی آن و از بخش کند تغییر آن برای تعیین غلظت گاز استفاده شده است. برای گاز NO₂، بخش تند تغییر بیناب جذبی در ناحیه بینابی ۴۰۵ nm و برای گاز SO₂ در ناحیه ۲۸۴ nm قرار دارد. به‌منظور تشخیص غلظت دو گاز، سه منحنی کالیبراسیون برای گازهای NO₂، SO₂ و ترکیب NO₂/SO₂ اندازه‌گیری شده است. با استفاده از این منحنی‌ها غلظت دو گاز با دقت ۲٪ تعیین شد. همچنین حد آشکارسازی ۷۲/۸ ppm برای گاز SO₂ و ۱۴۰ ppm برای گاز NO₂ به دست آمد. به دلیل بزرگ‌تر بودن ضریب جذب گاز SO₂ در مقایسه با گاز NO₂، حد آشکارسازی این گاز در یک سلول یکسان کمتر از حد آشکارسازی گاز NO₂ است.

روش ارائه‌شده در این مقاله برای گازهای NO₂ و SO₂ استفاده شده است. نوع آلاینده‌های جوی و چرخه تبدیل آن‌ها به خوبی شناخته شده است؛ بنابراین، با بررسی بخش تند تغییر و کند تغییر طیف جذب گازهای مختلف می‌توان الگوریتم را به تمام گازهای آلاینده جوی نسبت داد. با استفاده از این الگوریتم تعمیم‌یافته می‌توان نوع گاز موجود در جو را شناسایی کرد و مقدار غلظت آن‌ها را بدون اثر تداخلی سایر گازهای تعیین نمود. در ادامه این مقاله، برپایی چیدمان DOAS راه دور برای اندازه‌گیری غلظت آلاینده‌ها در حال اجرا است.

۶- سپاسگزاری

نویسنده مقاله از مدیریت پژوهشکده علوم و فن‌آوری اپتیک و لیزر دانشگاه صنعتی مالک اشتر بسیار سپاسگزار و ممنون است که امکانات آزمایشگاهی موجود را در اختیار نویسنده مقاله قرار داده است.

۷- مراجع

- [۱]. <https://www.who.int/india/health-topics/air-pollution>
- [۲]. M. Gascon, E. Morales, J. Sunyer, and M. Vrijheid, "Effects of persistent organic pollutants on the developing respiratory and immune systems: a systematic review," *Environ Int.* Vol. ۵۲, pp. ۵۱-۶۵, ۲۰۱۳. DOI: ۱۰.۱۰۱۶/j.envint.۲۰۱۲.۱۱.۰۰۵.
- [۳]. U. Platt, and J. Stutz, "Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications," Berlin Heidelberg: Springer; ۱۳۵-۲۸۵, ۲۰۰۸. <https://doi.org/۱۰.۱۰۰۷/۹۷۸-۳-۵۴۰-۷۵۷۷۶-۴>
- [۴]. J. Noxon, "Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy," *Science*, Vol. ۱۸۹(۴۲۰۲), p. ۵۴۷-۵۴۹, ۱۹۷۵. DOI: ۱۰.۱۱۲۶/science.۱۸۹.۴۲۰۲.۵۴۷
- [۵]. U. Platt, D. Perner, and H. Pätz, "Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ by differential optical absorption," *Journal of Geophysical Research.: Oceans*, Vol. ۸۴ (C۱۰), pp. ۶۳۲۹-۶۳۳۵, ۱۹۷۹. <https://doi.org/۱۰.۱۰۲۹/JC۰۸۴iC۱۰p۰۶۳۲۹>.
- [۶]. U. Platt, and D. Perner, "Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃, NO₂, and SO₂ by differential optical absorption in the near UV," *J Geophys Res-Oceans*, Vol. ۸۵(C۱۲), pp. ۷۴۵۳-۷۴۵۸,

^۱ - Limit of Detection

