

## Оптико-электронная система аэрозольного фотометра детектора молекулярных ядер конденсации

© В.Д. Купцов,<sup>1</sup> В.Я. Кателевский,<sup>2</sup> В.П. Валюхов,<sup>1</sup> Е.Н. Рыбин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kuptsov@radio.rphf.spbstu.ru

<sup>2</sup> ОАО „ЭНПО „Неорганика“

144001 Электросталь, Московская область, Россия

e-mail: neorg.el@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 октября 2012 г.)

Исследованы светорассеяние аэрозольными частицами и воздухом в фотометре детектора молекулярных ядер конденсации, а также чувствительность фотоприемного устройства фотометра. Установлен интерференционный характер светорассеяния аэрозольными частицами и сопоставимость его по порядку величины со светорассеянием воздухом фотометра. За счет оптимизации оптико-электронной части фотометра его чувствительность повышена более чем в 10 раз. Достигнут предел обнаружения целевого компонента газоанализатора на уровне фона спонтанной конденсации, а не предельной чувствительности фотоприемного устройства детектора.

### Введение

В основе метода молекулярных ядер конденсации (МоЯК) лежит ряд физико-химических воздействий на непрерывный поток газа-носителя с определяемыми примесями, в результате которых объем частиц полученного аэрозоля примерно в  $10^6$  раз превышает объем исходной молекулы. Рассеивающая способность частицы аэрозоля к падающему свету увеличивается в  $\sim 10^{14} - 10^{16}$  раз, и частица аэрозоля, в центре которой находится молекула детектируемого вещества, эффективно обнаруживается по светорассеянию в фотометре [1]. Выделены следующие стадии процесса образования аэрозольных частиц из молекул примеси: конвертирование, активация, проявление и укрупнение. На заключительной стадии анализа в детекторе МоЯК производится измерение светорассеяния аэрозольными частицами, которое пропорционально концентрации определяемой примеси в окружающей среде [2].

Детектор МоЯК по принципу детектирования (превращение газовых примесей в аэрозоль и последующее измерение концентрации полученного аэрозоля) относится к аэрозольным газоанализаторам. Его принципиальное отличие от других аэрозольных газоанализаторов заключается в том, что в детекторе МоЯК каждая аэрозольная частица образуется из одной молекулы примеси, тогда как в других приборах требуется коагуляция нескольких молекул. Следствием этого являются уникальная чувствительность детектора МоЯК и большой диапазон линейности отклика. В [2] приведены реально достигнутые на экспериментальной установке значения минимально измеримых методом МоЯК концентраций различных классов и отдельных химических соединений в чистом газе. Для сравнения там же приведены данные лучших (для соответствующих химических соединений) хроматографических детекторов, а также аэрозольных

газоанализаторов. По чувствительности детекторы на основе метода МоЯК превосходят газоанализаторы других принципов действия от  $10^3$  до  $10^7$  раз в зависимости от типа определяемых соединений.

Создан ряд газоанализаторов на основе эффекта МоЯК различного функционального назначения. Среди них серийные газоанализаторы на отравляющие вещества иприт и люизит [3], опытные образцы газоанализаторов карбониллов металлов, взрывчатых веществ, выдыхаемого воздуха для диагностики заболеваний, течи теплообменников ядерных реакторов, контроля средств индивидуальной защиты органов дыхания. Области применения, основные характеристики и преимущества разработанных газоанализаторов приведены в [2].

Механизм конденсации пересыщенного пара на МоЯК исследован в [4,5]. Чрезвычайно высокая чувствительность детектора МоЯК обусловлена высокой чувствительностью примененного нефелометрического метода регистрации аэрозоля, а также соблюдением условий, обеспечивающих достаточно высокую вероятность образования аэрозольной частицы на молекулярном ядре. В работе [4] на базе формул классической теории нуклеации в пересыщенном паре сформулированы требования к свойствам ядер конденсации и конденсирующегося на них вещества, обеспечивающим возможность наблюдения эффекта МоЯК.

Работы [6,7] продолжают теоретическое исследование образования аэрозольных частиц на молекулярных ядрах конденсации. В [6] рассмотрен вопрос о работах образования и равновесных концентрациях кластеров. Выведено уравнение, связывающее работу переноса молекулярного ядра конденсации из газовой фазы в гомогенный кластер с работами разрыва отдельных контактов. В [7] представлены модельные расчеты нуклеации пересыщенного пара ди(2-этилгексил)себагината (ДЭГСа) на молекулах FeO, выполненные с исполь-

зованием простейших структурных моделей кластеров. Установлено, что большую роль в нуклеации ДЭГСа на молекулах FeO играет взаимодействие электрических зарядов молекулы FeO и эфирных групп молекулы ДЭГСа. Выявлено важное значение прочности контакта МоЯК с первой молекулой конденсата. Прочность этого контакта оказывает значительное влияние как на коэффициент превращения МоЯК в аэрозольные частицы, так и на характер зависимости этой величины от фона спонтанной конденсации.

В настоящей работе основное внимание уделено комплексному подходу к рассмотрению оптико-электронных параметров аэрозольного фотометра, определяющих общие характеристики газоанализатора на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации. Впервые предложенный подход позволяет учесть фундаментальные ограничения, определяемые фотометром детектора МоЯК, к которым относятся: а) светорассеяние аэрозольными частицами и воздухом в фотометрируемом объеме аэрозольной камеры фотометра и б) чувствительность фотоприемного устройства фотометра.

## Светорассеяние аэрозольными частицами в детекторе МоЯК

Разработанная конструкция фотометра газоанализатора на МоЯК представлена в [8]. Фотометр выполнен по нефелометрической схеме, т.е. в нем измеряется рассеянное оптическое излучение под углами, отличными от нулевого значения. Поток газа-носителя (воздуха) с аэрозольными частицами поступает в камеру фотометра, освещается световым потоком от излучателя (лазера, светодиода или лампы накаливания), рассеянное излучение детектируется фотоприемным устройством (ФПУ), расположенным под углом  $40^\circ$  по отношению к падающему свету. В фотометре на выходе ФПУ интегрирующего типа формируется электрический сигнал, пропорциональный концентрации детектируемого вещества.

В [9] исследования конденсационного укрупнения аэрозольных частиц выявили количественные закономерности этого процесса. Установлено, что радиус  $r_0$  укрупненных частиц не зависит от радиуса  $r_{in}$  исходных частиц аэрозоля при  $r_{in} \ll r_0$  и не зависит от их счетной концентрации  $n$ , пока масса пара в частичном объеме  $1/n$  много больше массы укрупненной частицы, т.е. выполняется соотношение  $n \ll 3C/4\pi r_0^3 \gamma$ , где  $C$  — весовая концентрация конденсирующегося пара,  $\gamma$  — удельный вес конденсата вещества укрупнителя. Следовательно, все частицы укрупненного аэрозоля имеют одинаковый размер, сохраняющийся постоянным ( $r_0 = \text{const}$ ) в широком интервале значений радиуса исходных частиц и счетной концентрации частиц исходного аэрозоля.

Аэрозольные частицы в газоанализаторах на молекулярных ядрах конденсации образуются в конденсационных устройствах за счет обрастания молекулы

детектируемого вещества молекулами так называемого вещества проявителя (укрупнителя). В качестве проявляющих веществ используются сложные эфиры, карбоновые кислоты, амины, аминокислоты и другие органические соединения с активными функциональными группами. Хорошими укрупняющими свойствами обладает диизобутилфталат ( $C_{16}H_{22}O_4$  — диизобутиловый эфир фталевой кислоты). Аэрозольные частицы диизобутилфталата имеют вещественный показатель преломления  $N_1 = 1.49$  [10], что и учитывается при расчете светорассеивающих свойств аэрозоля в детекторе МоЯК. Кроме диизобутилфталата укрупняющие свойства проявляют ди(2-этилгексил)себацинат (ДЭГС) и триэтаноламин, однако они имеют меньший показатель преломления ( $N_1 = 1.45$  и  $N_1 = 1.4$  [10] соответственно) и рассеивают свет в меньшей степени, чем диизобутилфталат.

В газоанализаторах, основанных на методе МоЯК, радиусы рассеивающих частиц диизобутилфталата имеют малый разброс вокруг значения  $0.25 \mu\text{m}$ , что сопоставимо с длиной волны оптического излучения. Поэтому применима теория Ми, рассматривающая рассеяние света на сферических частицах, размеры которых сравнимы с длиной световой волны  $\lambda$ .

Рассмотрим задачу Ми — задачу рассеяния плоской электромагнитной волны на однородном шаре [11,12]. Применительно к аэрозольным частицам газоанализатора на МоЯК шар будем считать диэлектрическим. Амплитуды падающего и рассеянного полей в дальней зоне связаны соотношениями

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel s} \\ E_{\perp s} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(R-z)}}{-ikR} \begin{pmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel i} \\ E_{\perp i} \end{pmatrix},$$

где  $k$  — волновой вектор,  $R$  — расстояние от точки наблюдения до шара,  $S_1$  и  $S_2$  — элементы амплитудной матрицы рассеяния, индекс  $i$  определяет падающую волну, индекс  $s$  — рассеянную. Если падающий свет неполяризован, интенсивность рассеянного света имеет вид

$$I_s = \frac{1}{k^2 R^2} \frac{1}{2} (|S_1|^2 + |S_2|^2) I_i.$$

Введем обозначение

$$S_{11} = \frac{1}{2} (|S_1|^2 + |S_2|^2)$$

— элемент  $S_{11}$  матрицы рассеяния отдельной частицы. Матрица рассеяния  $|S_{ij}|$  представляет собой матрицу размером  $4 \times 4$  и через нее осуществляется связь параметров Стокса для падающего и рассеянного света.

Значения элементов амплитудной матрицы рассеяния  $S_1$  и  $S_2$  для однородного шара были рассчитаны Ми:

$$\begin{aligned} S_1 &= \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \pi_n + b_n \tau_n); \\ S_2 &= \sum_n \frac{2n+1}{n(n+1)} (a_n \tau_n + b_n \pi_n), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a_n, b_n$  — коэффициенты рассеянного поля (коэффициенты Ми),  $\pi_n, \tau_n$  — угловые коэффициенты рассеяния. Коэффициенты рассеянного поля принимают значения

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'},$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}, \quad (2)$$

где штрих означает дифференцирование по аргументу, стоящему в круглых скобках,  $x = kr_0 = (2\pi N r_0)/\lambda$  — параметр дифракции,  $m = k_1/k = N_1/N$  — относительный показатель преломления,  $N_1, \mu_1$  и  $N, \mu$  — показатели преломления и магнитные проницаемости частицы и среды соответственно. В выражении введены общепринятые обозначения:  $\lambda$  — длина волны рассеиваемого света,  $j_n$  — сферическая функция Бесселя порядка  $n$ ,  $h_n^1$  — сферическая функция Ганкеля порядка  $n$ . Угловые коэффициенты рассеяния представляют собой функции

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\sin \theta} \quad \text{и} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta},$$

где  $P_n^1$  — присоединенные функции Лежандра первого рода. Для улучшения сходимости ряда применяют функции Риккати–Бесселя и их логарифмические производные [11].

Рассеянное излучение регистрируется фотодетектором, расположенным в дальней зоне на расстоянии  $R$  от частицы. Фотодетектор коллимирован по отношению к падающему свету и имеет площадь  $S_d$  достаточно малую, так что интенсивность  $I_s$  почти не меняется в пределах приемника. Для определения спектральной плотности мощности рассеянного поля, падающего на фотодетектор, необходимо провести интегрирование интенсивности  $I_s$  в телесном угле  $\Omega = S_d/R^2$ , под которым из центра частицы видна фоточувствительная площадка фотодетектора. Тогда спектральная плотность мощности рассеянного поля на фотодетекторе

$$P_\lambda(\lambda) = P_{0\lambda}(\lambda) \int_{\Omega} I_s(\theta, \varphi) d\Omega = \frac{P_{0\lambda}(\lambda) S_{11} \lambda^2 r_d^2}{4\pi R^4}, \quad (3)$$

где  $P_{0\lambda}(\lambda)$  — спектральная плотность мощности источника оптического излучения в детекторе МоЯК. Для расчетов приняты следующие значения: радиус светочувствительной площадки фотодетектора  $r_d = 1$  см, расстояние до фотодетектора  $R = 10$  см. Соответственно телесный угол  $\Omega = 0.0314$  рад. Расчеты проводились для случая неполяризованного света, радиус аэрозольной частицы диизобутилфталата принят равным  $0.3 \mu\text{m}$  [13].

Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного одной аэрозольной частицей диизобутилфталата (радиусом  $0.3 \mu\text{m}$ ) поля, падающего на фотодетектор, от длины волны и угла рассеяния представлена на рис. 1.

Наличие пульсаций объясняется интерференцией рассеянной и падающей оптических волн. Рассеяние света

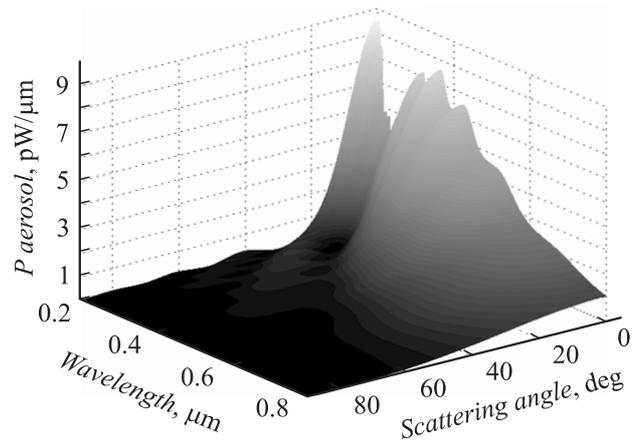


Рис. 1. Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного одной аэрозольной частицей излучения, падающего на фотодетектор, от длины волны и угла рассеяния.

аэрозольными частицами имеет интерференционный характер, интенсивность рассеянного поля в направлении вперед примерно в 100 раз превышает ее величину в обратном направлении и убывает с увеличением длины волны оптического излучения и угла рассеяния.

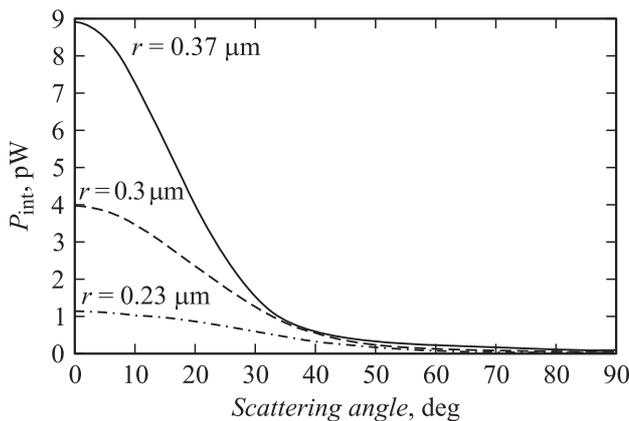
Исследовались различные варианты осветителей в фотометре: лампы накаливания, лазеры и светодиоды. Наилучшие результаты по чувствительности газоанализатора на МоЯК к детектируемым веществам получены при использовании в фотометре яркого белосветного суперлюминесцентного светодиода. Спектральная характеристика таких светодиодов имеет ярко выраженный максимум в области излучения сине-фиолетового цвета ( $\lambda_{\text{max}} = 0.45 \mu\text{m}$ ) и подъем в области  $0.54\text{--}0.57 \mu\text{m}$ .

Окончательно интегральную мощность, регистрируемую фотодетектором, получаем интегрированием спектральной плотности мощности рассеянного поля по длине волны оптического излучения

$$P_{\text{int}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_\lambda(\lambda) d\lambda,$$

где  $\lambda_1 = 0.43 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_2 = 0.7 \mu\text{m}$  — значения длин волн, в диапазоне которых сосредоточена основная (99%) энергия оптического излучения. В этом диапазоне возможна аппроксимация спектральной характеристики белосветного суперлюминесцентного светодиода полиномом 12-й степени от длины волны оптического излучения [13]. Зависимость интегральной мощности  $P_{\text{int}}$  рассеянного излучения от угла наблюдения фотодетектора (совпадает с углом рассеяния в расчетах) представлена на рис. 2 для радиусов аэрозольных частиц  $0.23, 0.3$  и  $0.37 \mu\text{m}$ .

Из характера зависимостей следует целесообразность изготовления фотометров в газоанализаторах на МоЯК с углом приема рассеянного излучения не более  $10^\circ$ . Однако в реальности минимальная измеримая фотометром концентрация аэрозольных частиц лимитируется не



**Рис. 2.** Зависимость интегральной мощности рассеянного излучения, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния.

столько интенсивностью попадающего на фотоприемное устройство (ФПУ) рассеянного аэрозольными частицами света, сколько отношением этой интенсивности к величине засветки ФПУ за счет рэлеевского рассеяния газовой компоненты аэрозоля и паразитной засветки ФПУ светом, рассеянным элементами (стенками, световыми ловушками и шторками) аэрозольной камеры фотометра. Осуществить наблюдения под углом  $10^\circ$  можно только с очень длиннофокусной оптикой. Поэтому компромиссным является значение угла  $\theta = 35^\circ - 40^\circ$ , что обеспечивает достаточную мощность рассеянного одной частицей света и достаточно малое значение паразитной засветки фотоприемного устройства.

## Светорассеяние воздухом в детекторе МойК

Наряду со светорассеянием аэрозольными частицами в фотометре нефелометрического типа детектора МойК происходит светорассеяние на молекулах газа-носителя, в качестве которого используется воздух. Светорассеяние воздухом в фотометрируемом объеме фотометра определяет фон, над которым необходимо регистрировать светорассеяние аэрозольными частицами.

Рассеяние света в воздухе впервые было исследовано Рэлеем в 1871 г. К настоящему времени формулы Рэля уточнены и находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными по рассеянию света в атмосфере. Теория Рэля применима только к частицам, размер которых много меньше длины волны падающего света и подходит для расчета светорассеяния воздуха в фотометрируемом объеме фотометра. Пределы области, в которой справедлива теория Рэля для видимого света, простираются от молекулярных размеров до размеров частиц  $0.03 \mu\text{m}$ .

Для сферы из диэлектрика закон Рэля в случае неполяризованного света может быть записан в виде

$$I_{\text{air}}(\theta) = \frac{9\pi^3 V^2 (n_s^2 - 1)^2}{2R^2 \lambda^4 (n_s^2 + 2)^2} \left( \frac{6 + 3\rho_n}{6 - 7\rho_n} \right) (1 + \cos^2 \theta), \quad (4)$$

где  $I_{\text{air}}(\theta)$  — интенсивность рассеянного в направлении  $\theta$  света (рассчитанная на единицу интенсивности падающего света),  $V$  — объем частицы,  $R$  — расстояние от точки наблюдения до частицы,  $n_s$  — показатель преломления,  $\rho_n$  — фактор деполаризации света. Из этого закона следует, что интенсивность рассеянного света пропорциональна  $r^6/\lambda^4$  [14].

Для определения количества молекул в фотометрируемом объеме воспользуемся известным законом Авогадро: при одинаковых давлениях и одинаковых температурах в равных объемах различных газов содержится одно и то же число молекул. В одном моле газа содержится  $6.022 \cdot 10^{23}$  молекул (число Авогадро). В  $1 \text{ cm}^3$  любого газа при нормальных условиях (т. е. при  $t = 0^\circ\text{C}$  и давлении  $p = 1 \text{ atm}$ ) содержится  $2.687 \cdot 10^{19}$  молекул (число Лосмидта). Определить количество молекул в объеме газа при различных температурах и давлениях возможно из следствия уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$n_0 = \frac{N_A}{V_\mu} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{p}{kT},$$

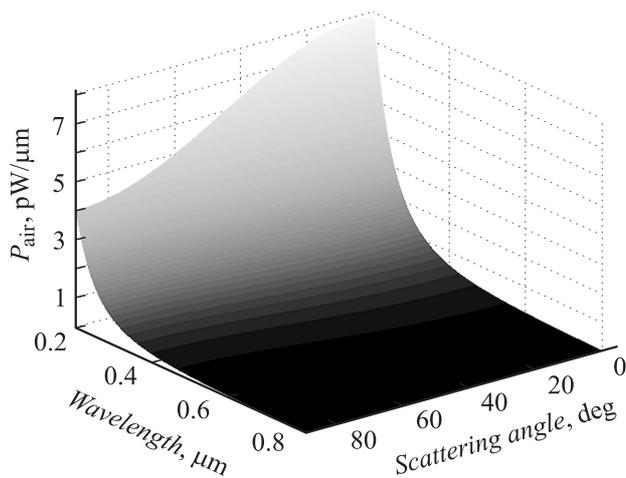
где введены общепринятые обозначения:  $n_0$  — число молекул, содержащихся в единице объема ( $1 \text{ m}^3$ ) идеального газа,  $p$  — давление в  $\text{N/m}^2$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $R$  — универсальная газовая постоянная ( $R = 8.31 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kmole deg}}$ ),  $V_\mu$  — молярный объем,  $N_A$  — число Авогадро. В малогабаритном аэрозольном фотометре, используемом в газоанализаторах на МойК, фотометрируемый объем составляет  $V_{\text{fot}} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ . Таким образом, при комнатной температуре и немного увеличенном для прокачки газа-носителя давлении ( $p = 1.1 \text{ atm}$ ) число молекул воздуха в объеме камеры фотометра:

$$n_{\text{fot}} = n_0 V_{\text{fot}} = \frac{p V_{\text{fot}}}{kT} = \frac{101325 \cdot 1.1 \cdot 2 \cdot 10^{-6}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 293} = 55.13 \cdot 10^{18}.$$

Рассеянное излучение воздуха регистрируется тем же самым фотодетектором, что и рассеяние аэрозольными частицами. Спектральная плотность мощности рассеянного воздухом поля на фотодетекторе

$$P_{\lambda_{\text{air}}}(\lambda) = P_{0\lambda} \frac{9\pi^3 V^2 (n_s^2 - 1)^2}{2R^2 \lambda^4 (n_s^2 + 2)^2} \times \left( \frac{6 + 3\rho_n}{6 - 7\rho_n} \right) (1 + \cos^2 \theta) n_{\text{fot}} \frac{\pi r_d^2}{R^2}, \quad (5)$$

где  $P_{0\lambda}(\lambda)$ , как и для аэрозольных частиц, — спектральная плотность мощности источника оптического излучения в детекторе МойК.



**Рис. 3.** Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного воздухом излучения, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния и длины волны оптического излучения.

В расчетах использованы следующие параметры: радиус молекулы азота  $0.185 \text{ nm}$  [15], показатель преломления воздуха  $n_s = 1.0002926$ , фактор деполяризации света  $\rho_n = 0.035$ . Расчеты фоновой засветки воздуха проводились для случая падающего неполяризованного света. Рассеянное излучение одинаково по направлениям „вперед“ и „назад“, примерно в 2 раза меньшая мощность рассеивается в перпендикулярном направлении, а также резко уменьшается ( $\sim 1/\lambda^4$ ) с увеличением длины волны оптического излучения. На рис. 3 представлены зависимости спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздухом, падающего на фотодетектор, от угла рассеяния и длины волны оптического излучения.

В отличие от рассеяния одной аэрозольной частицей диизобутилфталата зависимость имеет монотонный характер.

### Сравнение светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом

Поскольку светорассеяние воздухом в фотометрируемом объеме представляет собой паразитную фоновую засветку, важно представлять количественное соотношение светорассеяний одной аэрозольной частицей и воздухом.

На рис. 4 приведены зависимости спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздухом и одной аэрозольной частицей диизобутилфталата (радиусом  $0.23 \mu\text{m}$ ) от длины волны оптического излучения при угле рассеяния  $\theta = 40^\circ$ .

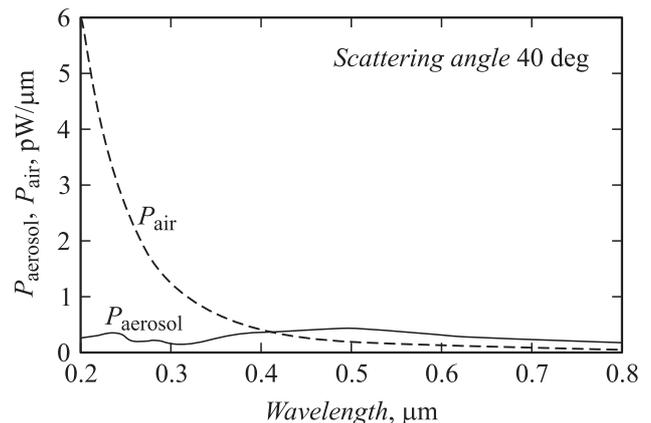
Светорассеяние аэрозольными частицами при оптимальном угле светорассеяния в фотометре  $\theta = 40^\circ$  преобладает над паразитным светорассеянием воздухом фотометрируемого объема фотометра при длинах волн оптического излучения, превышающих  $0.43 \mu\text{m}$ .

Интегральную оптическую мощность светорассеяния воздухом, регистрируемую фотодетектором, получаем интегрированием спектральной плотности мощности рассеянного воздухом поля  $P_{\lambda\_air}(\lambda)$  по длине волны оптического излучения в соответствии с выражением

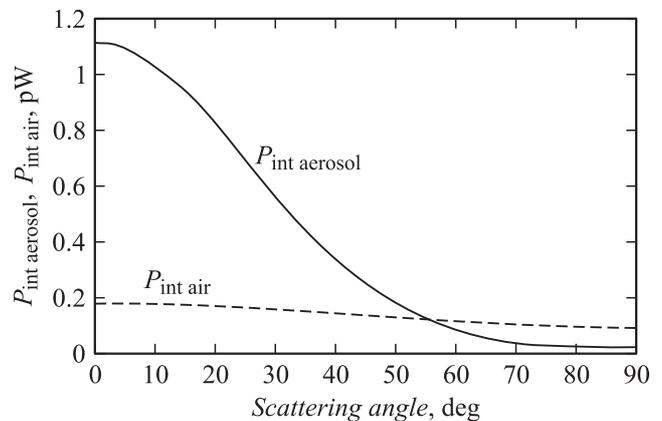
$$P_{\text{int\_air}} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{\lambda\_air}(\lambda) d\lambda.$$

Зависимости интегральной мощности  $P_{\text{int\_air}}$  рассеянного излучения одной аэрозольной частицей  $0.23 \mu\text{m}$  и воздухом в фотометрируемом объеме, регистрируемого фотодетектором с радиусом светочувствительной площадки  $r_d = 1 \text{ cm}$  на расстоянии  $R = 10 \text{ cm}$ , от угла наблюдения фотодетектора (совпадает с углом рассеяния в расчетах), представлены на рис. 5.

Таким образом, одна аэрозольная частица диизобутилфталата, в центре которой располагается молекула детектируемого вещества (например, карбонила металла), рассеивает свет так же, как и примерно  $10^{19}$  молекул воздуха.



**Рис. 4.** Зависимость спектральной плотности мощности рассеянного излучения воздухом и одной аэрозольной частицей от длины волны оптического излучения при угле рассеяния  $40^\circ$ .



**Рис. 5.** Зависимость интегральной мощности рассеянного излучения воздухом и одной аэрозольной частицей диизобутилфталата от угла рассеяния.

Интересно сравнить светорассеяние одной молекулой детектируемого вещества (например, тетракарбонила никеля) со светорассеянием аэрозольной частицы, в центре которой находится та же молекула детектируемого вещества. Используем параметры молекулы тетракарбонила никеля в выражении (5): радиус молекулы — 0.3 nm, показатель преломления  $n_s = 1.47$ , фактор деполяризации света  $\rho_n = 0.03$ . Из расчетов следует, что применение метода МоЯК увеличило светорассеяние одной молекулой тетракарбонила никеля в  $10^{15}$  раз.

## Чувствительность фотоприемного устройства

Рассеянное оптическое излучение детектируется ФПУ. ФПУ входит в состав фотометра и конструктивно тщательно защищено от попадания отраженного от стенок фотометра света. Шумовые характеристики ФПУ наряду с фоновым светорассеянием воздуха в фотометрируемом объеме определяют минимальную детектируемую оптическую мощность и в конечном счете минимальную концентрацию детектируемого, как правило, вредного вещества. ФПУ состоит из светочувствительного элемента и усилителя. В качестве светочувствительного элемента используют  $p-i-n$  фотодиод, либо фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), в качестве усилителя предпочтительно использовать интегратор фототока (зарядовый усилитель). ФЭУ обладает высокой крутизной преобразования оптической мощности в электрический ток, однако ФЭУ имеют существенно большую стоимость, меньший срок эксплуатации и требуют высоковольтного источника питания. Для обнуления заряда интегрирующей емкости используется, как правило, микропроцессор [16].

Пороговой чувствительностью фотоинтегратора называется значение мощности оптического сигнала на входе фотоинтегратора, при которой на выходе электронной части среднееквадратичное напряжение сигнала равно среднееквадратичному значению общего шума [17]. В приближении двухполосной модели чувствительность фотоинтегратора рассчитана в [1]:

$$R_{0\_FD} = \frac{1}{ST_{int}} \times \sqrt{2q \left( I_{sn} + I_{oa} + 2\varphi_T \left( \frac{1}{R_{oa}} + \frac{1}{R_d} + \frac{1}{R_{sw}} \right) \right) T_{int} + \frac{e_n^2 \varpi_1 C_i (C_i + C_d)}{2}}, \quad (6)$$

где введены обозначения:  $S$  — крутизна преобразования оптической мощности в электрический ток,  $T_{int}$  — время интегрирования,  $2qI_{sn}$  — дробовые шумы тока фотодиода,  $2qI_{oa}$  — дробовые шумы входного тока операционного усилителя (ОУ),  $\varphi_T$  — тепловой потенциал,  $R_{oa}$  — входное сопротивление операционного усилителя,  $R_d$ ,  $C_d$  — динамическое сопротивление и емкость фотодиода,  $R_{sw}$  — сопротивление разомкнутого ключа сброса интегратора,  $C_i$  — емкость интегратора,  $e_n^2 = S_{e\_oa} \Delta f$  —

тепловые шумы ОУ,  $S_{e\_oa}$  — спектральная плотность шумовой эдс ОУ,  $\varpi_1$  — частота единичного усиления ОУ.

Как правило, дробовые шумы фототока  $2qI_{sn}$  необходимо учитывать для фотоприборов с усилением: лавинных фотодиодов и фотоэлектронных умножителей.

Практическая реализация фотоинтегратора базового детектора МоЯК осуществлена на прецизионном интегральном малошумящем усилителе с полевым транзистором на входе, интегрирующем конденсаторе и ключе с малыми потерями на полевом транзисторе, выпускаемыми в виде микросхемы IVC102 [16]. В качестве фотоприемника использовались кремневый  $p-i-n$ -фотодиод и фотоэлектронный умножитель. Параметры фотоинтегратора, определяющие его чувствительность: емкость интегрирования  $C_i = 100$  pF, входной ток ОУ  $I_{oa} = \pm 100 \cdot 10^{-15}$  А, входная емкость ОУ  $C_{oa} = 50$  pF, спектральная плотность шумовой эдс ОУ  $S_{e\_oa} = 10$  nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$  при  $f = 10^3$  Hz, частота единичного усиления ОУ  $f_1 = 2$  MHz, интегральная крутизна преобразования оптической мощности в электрический ток фотодиода  $S = 0.5$  A/W, темновой ток фотодиода  $I_d \approx 10^{-11}$  А, емкость фотодиода  $C_d = 600$  pF, сопротивление фотодиода  $R_d = 1$  G $\Omega$ , сопротивление разомкнутого ключа сброса  $R_{sw} = 1$  G $\Omega$ . Пороговая чувствительность фотоприемного устройства на основе кремниевого фотодиода с интегратором при времени интегрирования 1 s, составляет значение  $P_{0\_FD} = 0.9 \cdot 10^{-14}$  W.

Пороговая чувствительность к световому потоку фотоинтегратора на основе фотоэлектронного умножителя [1]:

$$P_{0\_PMT} = \frac{q\mu \frac{1}{T_{int}}}{S_a} + \frac{\sqrt{(q\mu \frac{1}{T_{int}})^2 + 2qI_{da} \mu \frac{1}{T_{int}}}}{S_a}, \quad (7)$$

где обозначено:  $S_a$  — анодная чувствительность к световому потоку,  $I_{da}$  — анодный темновой ток,  $\mu$  — усиление. При временах интегрирования, больших десятых долей секунды, возможно пренебречь дробовыми

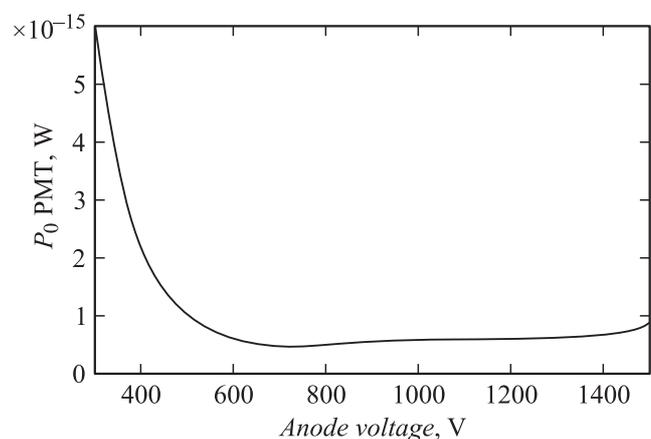


Рис. 6. Пороговая чувствительность фотоинтегратора на ФЭУ.

Параметр детектора МоЯК	Теория	Эксперимент
Пороговая чувствительность, W	$P_{0\_теор} = 0.59 \cdot 10^{-15}$	$P_{0\_exp} = 0.66 \cdot 10^{-15}$
Светорассеяние воздухом, W	$P_{air\_теор} = 0.1 \cdot 10^{-12}$	$P_{air\_exp} = 0.11 \cdot 10^{-12}$
Светорассеяние одной аэрозольной частицей, W	$P_{aerosol\_теор} = 0.35 \cdot 10^{-12}$	$P_{aerosol\_exp} = 0.38 \cdot 10^{-12}$

шумами сигнального тока, и выражение упрощается

$$P_{0\_PMT} = \frac{1}{S_a} \sqrt{\frac{2qI_{da}\mu}{T_{int}}}. \quad (8)$$

Параметры  $S_a$ ,  $\mu$  и  $I_{da}$  сильно зависят от анодного напряжения ФЭУ. Зависимость пороговой чувствительности к световому потоку для времени интегрирования 1 s фотоинтегратора с ФЭУ H6780 (производитель Hamamatsu, Япония) от анодного напряжения представлена на рис. 6.

Минимальное значение пороговой чувствительности составляет значение  $P_{0\_PMT} = 0.48 \cdot 10^{-15}$  W при анодном напряжении 700 V. Таким образом, реально достижимый выигрыш по чувствительности от использования ФЭУ по сравнению с фотоинтегратором на фотодиоде составляет величину 18–30 раз, что полностью согласуется с [18].

### Сравнение экспериментальных и расчетных значений оптико-электронных параметров детектора МоЯК

К оптико-электронным параметрам детектора МоЯК, определяющим предельную способность газоанализатора к определению концентрации детектируемых веществ, относятся чувствительность фотоприемного устройства нефелометра, светорассеяние воздухом в фотометрируемом объеме и светорассеяние одной аэрозольной частицей, в центре которой находится молекула вредного детектируемого вещества. Темновой фототок, светорассеяние воздухом и аэрозольными частицами замерены базовым детектором МоЯК на основе ФЭУ H6780 и интегратора фототока IVC102 при времени интегрирования 1 s. Пороговая чувствительность измерялась при выключенном осветителе фотометра, светорассеяние воздухом в фотометрируемом объеме нефелометра — при освещении белосветным суперлюминесцентным светодиодом. Для экспериментального определения светорассеяния воздухом проведен эксперимент по измерению фототока фотометра при различных давлениях. Для учета влияния паразитной фоновой засветки от стенок фотометра проведено измерение светорассеяния при откачанном воздухе из фотометрируемого объема. При экспериментальном измерении светорассеяния одной аэрозольной частицей поток газа-носителя с известной счетной концентрацией аэрозольных частиц подавался в детектор МоЯК и регистрировалось приращение

рассеянного светового потока. Результаты расчетов и экспериментальных измерений сведены в таблицу.

Пороговая чувствительность ФПУ на два порядка ниже мощности светорассеяния, что позволяет калибровать газоанализатор по светорассеянию воздуха в фотометрируемом объеме камеры фотометра и достичь предела обнаружения целевого компонента газоанализатора на уровне фона спонтанной конденсации.

### Заключение

Достигнуты следующие основные результаты.

1. Установлено, что у монодисперсного аэрозоля с размерами частиц 0.23–0.25  $\mu\text{m}$ , образуемого в детекторе МоЯК в результате физико-химических воздействий на молекулы детектируемого вещества, светорассеяние одной аэрозольной частицей имеет интерференционный немонокотный характер. Интенсивность рассеянного поля в направлении вперед значительно (примерно в 100 раз) превышает величину интенсивности в обратном направлении и убывает с увеличением длины волны оптического излучения и угла светорассеяния.

2. Интенсивность светорассеяния воздухом в фотометрируемом объеме фотометра максимальна и одинакова в направлениях угла рассеяния  $0^\circ$  („вперед“) и  $180^\circ$  („назад“) и минимальна при углах рассеяния  $90^\circ$ , резко уменьшается ( $\sim 1/\lambda^4$ ) с увеличением длины волны оптического излучения и по своему значению сопоставима со светорассеянием аэрозольными частицами. В ультрафиолетовой области оптического излучения равенство мощностей светорассеяния воздухом и аэрозольной частицей достигается при меньших углах светорассеяния, чем в видимой и инфракрасной областях.

3. Экспериментально определено компромиссное значение угла светорассеяния  $\theta = 35\text{--}40^\circ$ , при котором обеспечивается достаточная мощность рассеянного аэрозольными частицами света и достаточно малое значение паразитной засветки фотоприемного устройства.

4. Интенсивность рассеяния аэрозольной частицей при оптимальном угле наблюдения приблизительно в 3 раза превышает интенсивность рассеяния воздухом в фотометрируемом объеме аэрозольной камеры нефелометра и в  $\sim 10^{15}$  раз превышает светорассеяние самой молекулы детектируемой примеси.

5. Экспериментально измеренные значения мощности светорассеяния аэрозольными частицами и воздухом в фотометрируемом объеме малогабаритного аэрозольного фотометра превышают теоретически рассчитанные всего на 8–10%, что для этих величин является удовлетворительным результатом.

6. Оптимизация конструкции и оптико-электронной части аэрозольного фотометра позволила достигнуть предела обнаружения целевого компонента газоанализатора на уровне фона спонтанной конденсации, а не предельной чувствительности фотоприемного устройства детектора.

7. Использование ФЭУ и интегратора в составе фотоприемного устройства фотометра детектора МОЯК позволяет калибровать газоанализатор по светорассеянию воздуха в фотометрируемом объеме камеры фотометра.

## Список литературы

- [1] Купцов В.Д., Кателевский В.Я., Валухов В.П. Оптико-электронные устройства газоанализаторов на основе эффекта проявления молекулярных ядер конденсации. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2012. 142 с.
- [2] Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валухов В.П., Купцов В.Д., Демин С.В. // Альтернативная энергетика и экология. 2011. Т. 102. Вып. 10. С. 32–42.
- [3] Кателевский В.Я., Кянджециан Р.А., Коньжжев Д.А., Соловьев С.Н., Валухов В.П., Демин С.В. // Рос. хим. журн. 2010. Т. LIV. Вып. 4. С. 107–114.
- [4] Коган Я.И., Донецкая Л.Е., Павлов Л.Н., Рыбин Е.Н. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. № 5. С. 1145.
- [5] Коган Я.И. // Изв. АН СССР. Серия хим. 1998. № 2. С. 208–212.
- [6] Рыбин Е.Н., Валухов В.П., Купцов В.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 22–27.
- [7] Рыбин Е.Н., Валухов В.П., Купцов В.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 28–34.
- [8] Купцов В.Д., Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валухов В.П. // НТВ СПбГПУ. Сер. ИТУ. 2010. Т. 113. Вып. 6. С. 145–151.
- [9] Коган Я.И., Бурнашева З.А. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 12. С. 2630–2639.
- [10] Большой энциклопедический словарь. Химия / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Научное изд-во „БРЭ“, 1998. 792 с.
- [11] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
- [12] Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М.: ИЛ, 1961. 536 с.
- [13] Купцов В.Д., Кянджециан Р.А., Кателевский В.Я., Валухов В.П. // НТВ СПбГПУ. Сер. ИТУ. 2011. Т. 115. Вып. 1. С. 178–187.
- [14] Грин Х., Лейн В. Аэрозоли — пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1972. 428 с.
- [15] Кошкин Н.И., Ширкевич М.Г. Справочник по элементарной физике. М.: Наука, 1982. 208 с.
- [16] Демин С.В., Купцов В.Д., Валухов В.П., Кателевский В.Я. // НТВ СПбГПУ. Сер. ИТУ. 2011. Т. 120. Вып. 2. С. 183–191.
- [17] Купцов В.Д., Валухов В.П. // НТВ СПбГПУ. Сер. ИТУ. 2010. Т. 113. Вып. 6. С. 31–37.
- [18] Кувалдин Э.В. // Научное приборостроение. 2003. Т. 13. Вып. 2. С. 52–56.