Abstrakt

Zbadałem stężenie dwutlenku azotu w próbkach powietrza pobranych z otoczeń różnych wyładowań elektrycznych w oparciu o metodę SSWO. W tym celu dopasowałem odpowiednie krzywe do uzyskanych eksperymentalnie danych. Większość uzyskanych przez mnie danych okazała się być miarodajna. Część uzyskanych przez mnie wyników okazała się być niezgodna z przewidywaniami teoretycznymi.

wstęp

Celem ćwiczenia było zbadanie stężenia $\text{NO}\_{\text{2}}$ w próbkach powietrza pobranych z otoczeń różnych procesów. Do tego celu wykorzystano w ćwiczeniu metodę SSWO. Wartości stężeń uzyskałem poprzez analizę dostarczonych mi wyniki pomiarów eksperymentalnych . Przekazane mi dane przebadałem w oparciu o polecenia z instrukcji \ref{}, materiały dostępne na stronie pracowni \ref{} oraz dokumenty przekazane przez prowadzącego ćwiczenie \ref{}. Przekazane mi dane wpierw przeanalizowałem autorskim programem napisanym przeze mnie w języku python. Następnie otrzymane wartości przepisałem do arkusza kalkulacyjnego przy pomocy którego wyliczyłem stężenia $NO\_2$. Wyliczone stężenia wyraziłem w postaci cząstek na centymetr sześcienny oraz ppb (parts per bilion). Uzyskane wyniki przedstawiłem w tabeli.

Motywacja

Nawet niewielkie ilości niektórych gazów w powietrzu mogą mieć znaczący wpływ na zjawiska pogodowe oraz zdrowie ludzi nią oddychających. Dwutlenek azotu, czyli gaz którego stężenie badałem w ramach wykonania ćwiczenia, jest wysoce reaktywną cząsteczką która może podrażniać płuca, zmniejszać odporność na infekcje dróg oddechowych a nawet powodować wystąpienie kwaśnych deszczy \ref{}. Niebezpieczne stężenia tego gazu są jednak na tyle niskie, że trudno je wykryć klasycznymi metodami. Wykorzystanie metody SSWO pozwala na skuteczne wykrycie nawet śladowych ilości gazów takich jak $NO\_2$ w atmosferze \ref{}

Teoria działania narzędzi i metod wykorzystanych w doświadczeniu

Laser

Laserem jest urządzeniem pozwalającym na wytworzenie skupionej wiązki koherentnego światła o bardzo wąskim zakresie częstotliwości. Laser wykorzystuje zjawisko emisji wymuszonej w pompowanym ośrodku czynnym. Zamontowanie takiego ośrodka w rezonatorze optycznym pozwala na wywołanie efektu lawinowego, który skutkuje ciągłą emisją światła laserowego

Rezonator optyczny:

Rezonatorem optycznym nazywamy układ luster pozwalający na powstanie w nim stojącej fali elektromagnetycznej. Taka fala pojawi się w rezonatorze tylko po wprowadzeniu do niego fali o konkretnej częstotliwości. Dla najprostszego rezonatora składającego się z dwóch równoległych luster oddalonych od siebie o $l$ (nazywanego rezonatorem fabry-perota) długość fali światła $\lambda$ wywołującego powstanie w nim fali stojącej musi wynieść:

\lambda = 2l/n

Gdzie n jest dowolną liczbą całkowitą.

Fale stojące dla kolejnych wartości $n$ nazywane są modami podłużnymi rezonatora. Mod powstający po wprowadzeniu do rezonatora światła o długości określonej przez wzór \ref{} dla n = 1 nazywamy modem podstawowym. Rezony optyczne są zarówno esencjonalnym elementem wykorzystywanego w ćwiczeniu lasera jak i wykorzystywane są przy mierzeniu stężeń cząsteczek metodą SSWO

SSWO

W ćwiczeniu pomiar stężenia $NO\_2$ w próbce powietrza był dokonywany wykorzystując metodę spektroskopii strat we wnęce optycznej (SSWO). Metoda ta jest oparta o pomiar szybkości spadku natężenia światła w rezonatorze optycznym wypełnionym badaną próbką. Ta prędkość jest związana bezpośrednio ze stratami występującymi przy odbiciach od luster rezonatora jak i tymi spowodowanymi absorbcją wywołaną przez cząsteczki substancji której stężenie badamy. Wyznaczenie wkładu absorbcji do prędkości spadku natężenia pozwala na określenie stężenia badanej substancji w próbce.

W metodzie SSWO wykorzystuje się wnękę optyczną wykonaną z bardzo dobrze odbijających, ale nie perfekcyjnych, luster oddalonych od siebie o pewien dystans $d$. Zakładając że współczynnik odbicia wykorzystanych luster wynosi $R$ natężenie światła $I\_k$ po $k$ odbiciach wyniesie:

I\_k = I\_0 \* R^k

Gdzie $I\_0$ jest początkową wartością natężenia

Wzór ten da się przepisać w postaci eksponensu, która okaże się być użyteczna przy dalszych rozważaniach :

I\_k = I\_0\*exp(k lnR)

wiemy że:

k = c\*t/d

gdzie $t$ to czas jaki światło spędziło w rezonatorze, a $c$ prędkością światła.

w takim razie wzór \ref{} jesteśmy w stanie przedstawić w formie funkcji czasu:

I(t) = I\_0 exp(ct lnR/d)

Jako że współczynnik odbicia luster jest bardzo zbliżony do 1 możemy wykorzystać przybliżenie $lnR = -(1-R)$, wtedy:

I(t) = I\_0 exp(-ct (1-R)/d)

Do występującego we wzorze \ref{} elementu $ c (1-R)/d $ nazywany jest stałą spadku natężenia i oznacza się go symbolem $1/\thau\_0$.

Zakładając że w rezonator znajduje się w ośrodku absorbującym występujące w nim promieniowanie na spadek natężenia będzie miała wpływ również absorbcja. Z prawa beera-lamberta wiemy że:

I\_l /I\_0= exp(-l\*N\*\sigma)

I\_l = I\_0 exp(-l\*N\*\sigma)

Gdzie $l$ jest drogą przebytą przez światło w medium absorpcyjnym, $N$ stężeniem substancji absorbującej, a \sigma przekrojem czynnym absorbcji Uwzględniając ten wkład funkcja natężenia światła od czasu \ref{} przyjmie formę:

I(t) = I\_0 exp(-t(\*(1/\thau\_0 +\sigma N)) = I\_0 exp(-t/\thau)

W takim razie stężenie substancji absorbującej w próbce wyraża się wzorem:

N = 1/c\sigma(1/thau – 1/tahu\_0)

Wartości \thau i \thau\_0 jesteśmy w stanie wyznaczyć mierząc prędkość zmiany natężenia światła w rezonatorze.

Opis układu doświadczalnego

Układ wykorzystany przy dokonywaniu pomiarów zbudowany był w oparciu o laser półprzewodnikowy. Generował on pulsy światła o długości 411 nm. trwające ok. 6 ns z częstotliwością 10 kHz. Światło lasera padało na płytkę dyfrakcyjną, która pozwalała na wyeliminowanie niechcianych częstotliwości światła pochodzących z otoczenia oraz dzieliła impuls lasera na dwie części. Jedna z uzyskanych w ten sposób wiązek, kierowana przy pomocy odpowiednio ustawionych luster, trafiała na fotodiodę której wyjście było podłączone do pierwszego kanału oscyloskopu. Druga z nich po przejściu przez soczewkę wpadała do rezonatora optycznego wypełnionego badaną próbką powietrza. Przy jednym z luster rezonatora znajdował się fotopowielacz mierzący natężenie światła wychodzącego przez to lustro. Jego wyjście było podłączone do drugiego kanału oscyloskopu.

Zasada działania układu badawczego

Uzyskane w wyniku rozszczepienia na płytce dyfrakcyjnej wiązki światła trafiały na fotodiodę i do rezonatora optycznego mniej więcej w tym samym momencie. Rezonator był skalibrowany w taki sposób, że pojawienie się w nim światła lasera powodowało wzbudzenie w nim modu drgań. Fotopowielacz przyłączony do rezonatora pozwalał na zmierzenie natężenia światła wychodzącego z rezonatora w danym momencie. Sygnał pojawiający się na kanale pierwszym oscyloskopu, czyli ten pochodzący z fotodiody, pozwalał na określenie czasu dotarcia impulsu. Sygnał z kanału drugiego oscyloskopu, czyli tego pochodzącego z fotopowielacza, pozwalał na pozwalał na określenie szybkości spadku natężenia światła we wnęce optycznej. Zmierzenie tej wartości pozwalało na skuteczne określenie stężenia NO2 w danej próbce w przy wykorzystaniu metody SSWO \ref{}.

Opis przeprowadzonych pomiarów

W doświadczeniu wykorzystano próbki powietrza pobrane w laboratorium w którym przeprowadzono szereg wyładowań elektrycznych mogących wywołać zmianę stężenia $NO\_2$ w otaczającej je atmosferze. W laboratorium pobrano próbkę powietrza w pomieszczeniu przed i po przeprowadzeniu procesów, mieszaniny gazów powstałą w wyniku krótkiego i długiego wyładowania iskrowego oraz trzech wyładowań koronowych o różnej sile. Pobrano również próbkę azotu pierwiastkowego wyparowanego z jego ciekłej fazy.

Pomiary zaczynano od wprowadzenia badanej próbki gazu do rezonatora optycznego będącego częścią układu badawczego. Następnie włączano laser i oscyloskop po czym rozpoczynano zapis danych. Po 25 pulsach lasera przerywano działanie układu i zapisywano uzyskane wyniki. Proces przeprowadzano dla każdej badanej próbki.

Format otrzymanych przeze mnie danych

Od prowadzącego ćwiczenia otrzymałem szereg plików o rozszerzeniu xlsx zawierających dane odczytane z oscyloskopu uzyskane dla różnych próbek jak i plik tekstowy zawierający wartości parametru sigma dla różnych częstotliwości światła dla cząsteczki $NO\_2$. Tabela określająca dla który plik reprezentuje dane zebrane dla danej próbki znajdowała się w dokumencie przekazanym przez prowadzącego ćwiczenie \ref{}.

[\\tabela](file:///\\tabela) z plikami

Dane w plikach xlsx były rozdzielone na sześć kolumn których opisy były nakreślone w dokumencie przekazanym przez prowadzącego ćwiczenie \ref{}.

\\schemat tabelki

Charakterystyka uzyskanych sygnałów

Dane zebrane z pierwszego kanału oscyloskopu charakteryzował bardzo niski poziom szumu oraz bardzo wyraźne i wąskie skoki napięcia. Skoki te występowały w równych odstępach od siebie, i w każdej badanej serii pomiarowej było ich 25. Korespondowały one z wykryciem przez fotodiodę impulsu wygenerowanego przez laser i zgadzały się z przewidywaniami teoretycznymi.

W celu uzyskania reprezentacji natężenia światła padającego na będący częścią układu badawczego fotopowielacz sygnał z drugiego kanału oscyloskopu odpowiednio uśredniono i pomnożono przez -1\ref{}. Dalej tak spreparowany sygnał będę określał sygnałem przetworzonym. Uzyskane w ten sposób dane charakteryzował znacząco wyższy poziom szumu od tego występującego w sygnale pobranym z kanału pierwszego. W sygnale dało się zaobserwować skoki w natężeniu, po których sygnał eksponencjalnie spadał do wartości sprzed skoku. W każdej analizowanej serii danych występowało 25 takich pików i pokrywały się one w czasie z pikami obserwowanymi na kanale pierwszym. Uzyskane dane wyglądały na prawidłowe, jednak wartość wyjściowa (występujące na kanale zaraz przed pojawieniem się skoku) było nieznacznie mniejsze od 0. Po przesunięciu danych w taki sposób, by wartość wyjściowa wynosiła 0 dane stawały się zgodne z przewidywaniami teoretycznymi.

Metoda analizy danych

Analizę danych rozpocząłem od wprowadzenia danych do napisanego przez mnie programu w pythonie.

Wyznaczanie stężenie NO2 dla danej próbki rozpoczynałem od przeanalizowania sygnału z kanału pierwszego. Wyznaczałem w nim pozycję występujących w nim pików, którą następnie zapisywałem. Następnie na podstawie uzyskanych punktów dzieliłem przetworzony sygnał z kanału drugiego na przedziały. Następnie znajdowałem najwyższą wartość w każdym przedziale i odrzucałem wartości występujące przed nim. W ten sposób uzyskiwałem fragmenty danych zawierające tylko jeden skok i eksponencjalny spadek wartości to wartości wyjściowej. Wartość wyjściową uzyskiwałem poprzez uśrednienie ostatnich 80 pomiarów zawierających się w danym fragmencie. Następnie dane każdego z nich transformowałem w taki sposób by czas odpowiadający pierwszemu pomiarowi oraz wartość wyjściowa wynosiły 0. Do tak spreparowanych danych dopasowywałem funkcje zależą od parametrów $a$ i $b$:

f(t) = a exp(-t/b)

Jako początkową wartość a przyjmowałem maksymalną wartość uzyskaną w przedziale, a początkową wartość parametru b wyliczałem ze wzoru:

b\_init = -t[80]/ln(V[80]/a)

Gdzie t[80] i V[80] odpowiadają kolejno 80 pomiarowi czasu i 80 pomiarowi przetworzonego sygnału na kanale drugim w badanym przedziale. Wartości b uzyskane w wyniku dopasowania zapisywałem. Na końcu uzyskane w ten sposób wartości uśredniłem.

Wykorzystany przez mnie program dołączyłem jako załącznik do raportu

Interpretacja dopasowanych parametrów oraz dalsza analiza danych

Po uzyskaniu wyników działania programu uzyskane wyniki przepisywałem do arkusza kalkulacyjnego

Uzyskana w sposób opisany w paragrafie \ref{} odpowiada parametrowi $\thau$ zdefiniowanego w paragrafie \ref{}. Azot cząsteczkowy wyparowany z ciekłej fazy nie powinien zawierać NO2, w takim razie wartość $b$ uzyskaną dla tej próbki możemy traktować jako wartość $\thau\_0$. W takim razie wartość sigma dla światła częstotliwości światła generowanej przez laser jesteśmy w stanie określić stężenie NO2 w badanych próbkach możemy wyznaczyć ze wzoru \ref{}. Uzyskanie stężenie określa ilość cząsteczek substancji w centymetrze sześciennym powietrza.

Stężenie wyrażone w gramach na centymetr sześcienny $d$ jesteśmy w stanie określić na podstawie wzoru

d = N\*m\_a/M\_u

Gdzie $N$ oznacza wcześniej wyliczone stężenie NO2 wyrażone w ilości cząsteczek przypadających na centymetr sześcienny powietrza, $m\_a$ masę atomową $NO\_2$ a $M\_u$ jest stałą Masy molowej. Znając wartość $d$ jesteśmy w stanie określić stężęnei $NO\_2$ wyrażone w ppb $C$ wykorzystując wzór

C=d/d\_a \* 10^9

gdzie d\_a jest gęstością powietrza w laboratorium

Podstawiając wzór \ref{} do \ref{} otrzymamy wyrażenie pozwalający określić stężenie wyrażone w ppb na podstawie stężenia wyrażonego w cząsteczkach na centymetr sześcienny

C = N (m\_a 10^9/(d\_a M\_u))

Obliczanie niepewności pomiarowych

Jako niepewność pomiaru $\thau$ przyjąłem ich odchylenie standardowe uzyskanych wartości parametru $b$ dla danej próbki. Niepewność stężenia NO2 w próbce wyliczyłem wykorzystując metodę różniczki zupełnej

\Delta N = 1/(c \sigma)(\Delta \thau/\thau^2 -\Delta \thau\_0/\thau\_0)

Tą samą metodę wykorzystałem do wyznaczenia niepewności stężenie wyrażanego w ppb:

\Delta C = \Delta N (m\_a 10^9/(d\_a M\_u)

Wykorzystany przez mnie arkusz kalkulacyjny dołączyłem do raportu jako złącznik

Uzyskane wyniki

Wartości $\thau$ wraz z związanymi z nimi odchyleniami standardowymi przepisałem do arkusza kalkulacyjnego, po czym przy jego pomocy obliczyłem szukane stężenia. Przy wykonywaniu obliczeń za prędkość światła przyjąłem $29979245800$ $[cm/s]$ \ref{} a za stałą Masy molowej $6.02214076 10^23$ $[g/mol]$ \ref{}. Masę atomową cząsteczki $NO\_2$ przyjąłem 46u \ref{}, za $\sigma$ $6.362 10^19$ $[cm^2]$\ref{} a za gęstość powietrza $0.001225$ $[g/cm^3]$ \ref{}. Uzyskane przeze mnie przedstawiłem w tabeli.

Dyskusja uzyskanych wyników

Zarówno otrzymane wartości $\thau$ jak i wyliczone na ich podstawie stężenie w większości przypadków okazały się być zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. W powietrzu laboratorium stężenie dwutlenku azotu wynosiło kilkadziesiąt ppb. W badanych mieszaninach gazów powstałych w wyładowaniach stężenie to wynosiło kilka lub kilkanaście tysięcy ppb. Wartość $\thau\_0$ wyliczona z danych uzyskanych dla próbki odparowanego azotu okazała się być najwyższa. Jest to zachowanie zgodne z przewidywaniami, ponieważ próbka ta powinna nie zawierać w sobie cząsteczek $NO\_2$. W próbce powietrza pobranego z laboratorium przed rozpoczęciem pomiarów stężenie $NO\_2$ okazało się być najmniejsze. Badane stężenie okazało się być znacząco wyższe w próbkach pobranych z otoczenia procesów przeprowadzonych w laboratorium. Również próbce powietrza pobranego z laboratorium po przeprowadzeniu pomiarów badane stężenie $NO\_2$ było wyższe od tego zaobserwowanego w próbce zebranej przed rozpoczęciem pomiarów. Są to rezultaty zgodne z przewidywaniami, ponieważ wspomniane procesy powodują powstanie $NO\_2$ w powietrzu. Mieszaniny gazów powstałe w procesach mieszały się z atmosferą je otaczającą, skutecznie zwiększając stężenie dwutlenku azotu w powietrzu w laboratorium.

Niezgodną z przewidywaniami okazała się być zależność stężenia $NO\_2$ w próbce od natężenia procesu z którego otoczenia ją pobrano. Wraz ze wzrostem energii wyładowania należało się spodziewać wzrostu stężenia dwutlenku azotu w wytworzonej przez nie mieszaninie gazów. Jednak w próbce powietrza pobranego z otoczenia krótkiego wyładowania iskrowego stężenie $NO\_2$ było wyższe od tego w próbce pobranej z otoczenia długiego wyładowania iskrowego. Podobną niezgodność dało się zaobserwować w próbkach pobranych z otoczeń wyładowań koronowych. Stężenie dwutlenku azotu okazało się być najniższe dla najsilniejszego wyładowania.

Dyskusja błędów pomiarowych oraz niezgodności z przewidywaniami

Dla każdej z badanych próbek wyznaczone przez mnie niepewności wartości $\thau$ były jeden lub dwa rzędy wielkości mniejsze od otrzymanej wartości parametru. Świadczy to dużej dokładności przeprowadzonych pomiarów oraz o dobrej skuteczności dopasowania. Uzyskane przez mnie wartości $\thau$ wraz ze związanymi z nimi niepewnościami można traktować jako miarodajne, jednak nie we wszystkich przypadkach okazały się one wystarczające by na ich podstawie skutecznie określić stężenie $NO\_2$ w odpowiadającej im próbce. Na rozstrzał dopasowanych parametrów miał zapewne wpływ stosunkowo duży szum pojawiający się w sygnale zebranym z drugiego kanału oscyloskopu.

Niepewności obydwu wyliczonych stężeń dla próbek w których dopasowanie wartości $\thau$ były zbliżone do $\thau\_0$ były znaczące. Uzyskane przez mnie niepewności związane z pomiarem $\thau$ okazały się być w ich przypadku zbyt duża by możliwe było miarodajne wyznaczenie ich stężenia $NO\_2$. Wysoka wartość niepewności wynikała z zachowania wzoru \ref{} dla wartości bliskich sobie wartości $\thau$ i $\thau\_0$. Jako że wartość i niepewność stężenia dwutlenku azotu wyrażona w ppb zależy liniowo od kolejno wartości i niepewności stężenia wyrażonego cząstkach na $cm^3$, to analogiczny problem dotyczył stężenia wyrażonego w ppb.

Dla pozostałych próbek niepewności stężeń były jeden lub dwa rzędy wielkości mniejsze od ich wartości. Dla tych próbek uzyskane stężenia można uznać za miarodajne

Uzyskane przeze mnie stężenia dla próbek pobranych z otoczeń wyładowań okazały się być niezgodne z przewidywaniami teoretycznymi. W ich przypadku stężenie dwutlenku azotu w próbce pobranej z otoczenia procesu powinno wzrastać wraz ze wzrostem intensywności procesu. Uzyskane przeze mnie wyniki nie zachowują się zgodnie z tą regułą W próbce pobranej z otoczenia długiego wyładowania iskrowego stężenie dwutlenku azotu okazało się być niższe niż w próbce powietrza z otoczenia krótkiego wyładowania . W przypadku wyładowań koronowych najniższe stężenie $NO\_2$ uzyskałem dla próbki pobranej z otoczenia najsilniejszego wyładowania. Niezgodność ta mogła być spowodowana błędem przy dopasowywaniu krzywych do otrzymanych danych, jednak niskie odchylenia standardowe dopasowani sugerują że były one przeprowadzone poprawnie. Zaistniałe odstępstwo mogło być również spowodowane wykorzystaniem przez mnie błędnej metody wyliczania stężenia $NO\_2$ lub złym oznaczeniem plików przez osobę zbierającą wyniki.

Podsumowanie

Wyliczone przez mnie stężenia dwutlenku azotu w badanych próbkach powietrza okazały się być częściowo zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Otrzymane przez mnie uśrednione wartości parametrów $\thau$ uzyskane w wyniku dopasowani krzywych charakteryzowało niskie odchylenie standardowe. Wyliczone na ich podstawie stężenia $NO\_2$ wyrażone w cząstkach na $cm^3$ i w ppb miały odpowiednie rzędy wielkości. Dla większości z nich wyliczone przeze mnie niepewności pomiarowe okazały się być na tyle małe, że korelujące z nimi dane uznałem za miarodajne. Jednak dla próbek o małej zawartości $NO\_2$ niepewności okazały się wystarczające duże by zniwelować użyteczność uzyskanych wyników. W uzyskanych przez mnie wynikach nie da się zaobserwować korelacji pomiędzy stężeniem $NO\_2$ w próbce a natężeniem wyładowania z którego otoczenia była ona pobrana. Jest to zachowanie niezgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Jednak nawet w obliczu zaobserwowanych niezgodności metoda SSWO okazała się być bardzo skuteczna w dokładnym wykrywaniu stężeń nawet śladowych ilości konkretnych cząsteczek w ośrodkach