

Трассовый ИК-анализатор газовых примесей в атмосфере (калибровка по озону и измерения содержания озона в атмосфере)

В. Г. Герасимов, А. Я. Анিকেев, В. Н. Диденко, В. Н. Рябых

*Харьковский государственный университет
Украина, 61077, Харьков, пл. Свободы, 4*

Статья поступила в редакцию 21 апреля 1999 г., после переработки 2 октября 1999 г.

Произведена калибровка по озону трассового газоанализатора дифференциального поглощения на базе CO_2 -лазера. Выполнены измерения сечений поглощения озона на частотах излучения CO_2 -лазера для случая уширения линий поглощения озона воздухом при атмосферном давлении. Получено значение дифференциального сечения поглощения озона, $\Delta\sigma = 0.372 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, соответствующее линиям излучения CO_2 -лазера 9P14 (сильное поглощение) и 9P24 (слабое поглощение). С использованием этого результата проведены измерения содержания озона в приземном слое атмосферы в центре г. Харькова в течение лета и осени 1998 г.

Виконано калібровку за озоном трасового газоаналізатора диференціального поглинання з використанням CO_2 -лазера. Виміряно перерізи поглинання озону на частотах випромінювання CO_2 -лазера для випадку розширення ліній поглинання озону повітрям при атмосферному тиску. Знайдено значення диференціального перерізу поглинання озону $\Delta\sigma = 0.372 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, що відповідає лініям випромінювання CO_2 -лазера 9P14 (велике поглинання) та 9P24 (слабке поглинання). З використанням цього результату виконувались вимірювання вмісту озону у приземному шарі атмосфери у центрі м. Харкова на протязі літа та осені 1998 р.

1. Введение

Исследования озонового компонента атмосферы нашей планеты делятся уже более века. Атмосферному озону посвящено огромное количество статей и монографий. В последние два десятилетия человечество в значительной степени озабочено состоянием озонового слоя в верхних слоях атмосферы в связи с фактами обнаружения "озоновых дыр" в стратосфере. Возможная перспектива утраты естественной защиты жизни на Земле от жесткого компонента ультрафиолетового излучения Солнца требует мобилизации усилий по дальнейшему изучению озонового компонента атмосферы, постоянному контролю его состояния и снижению роли антропогенного фактора в его динамике. Озон в стратосфере образуется из молекулярного кислорода – одного из основных компонентов атмосферы – под действием ультрафиолетового излучения Солнца в результате фотохимических реакций [1]. Вертикальное распределение содержания озона в атмосфере таково, что основная масса атмосферного озона сосредоточена в стратосфере на высотах 20÷50 км от земной поверхности. С уменьшением высоты его содержание постепенно снижается, и в приземном слое атмосферы среднее значение объемной долевой концентрации озона в воздухе становится $\approx 3 \cdot 10^{-8}$. Дополни-

тельным источником озона в приземном слое атмосферы могут служить фотохимические реакции с участием выбросов отдельных производств. Избыточное содержание озона также вредно для человека. При объемной концентрации $0.1 \cdot 10^{-6}$ может происходить раздражение верхних дыхательных путей; предельно допустимая концентрация озона в воздухе установлена равной $1.5 \cdot 10^{-6}$, а концентрация $5 \cdot 10^{-6}$ может представлять серьезную угрозу для здоровья человека [2]. Поэтому задача контроля содержания озона в приземных слоях атмосферы является актуальной.

Среди множества методов определения содержания вредных примесей в атмосферном воздухе заметное место занимает метод дифференциального поглощения лазерного излучения на длинных трассах [3], обладающий рядом несомненных достоинств, таких как высокая чувствительность и возможность практически непрерывного дистанционного контроля состояния воздуха в интересующем районе местности. Основная идея трассовых измерений методом дифференциального поглощения [3,4] состоит в том, чтобы исключить из анализа долю сигнала, обусловленную рассеянием зондирующего излучения на неоднородностях и нерезонансным поглощением. Практически эта идея реализуется зондированием атмосферы излучением лазера, работающего в режиме

последовательного переключения между двумя линиями излучения, на которых эффект резонансного поглощения загрязняющей примесью существенно различается. Тогда усредненная по трассе концентрация примеси $C(L)$ дается следующей формулой [4]:

$$C(L) = \frac{1}{2L\Delta\sigma(\Delta\nu, L)} \ln \left[\frac{P(\nu_1, L)}{P_0(\nu_1)} \frac{P_0(\nu_0)}{P(\nu_0, L)} \right]. \quad (1)$$

Здесь $\overline{\Delta\sigma(\Delta\nu, L)} = \overline{\sigma(\nu_0, L)} - \overline{\sigma(\nu_1, L)}$; $\overline{\sigma(\nu_0, L)}$ и $\overline{\sigma(\nu_1, L)}$ – сечения резонансного поглощения на частотах ν_0 и ν_1 соответственно; L – длина трассы; $P_0(\nu_0)$ и $P_0(\nu_1)$ – излучаемая мощность лазера на частотах ν_0 и ν_1 соответственно; $P(\nu_0)$ и $P(\nu_1)$ – регистрируемая мощность лазерного излучения, прошедшего трассу, на частотах ν_0 и ν_1 соответственно. Множитель 2 в знаменателе правой части (1) говорит о том, что эта формула написана для двухпроходной схемы зондирования, а множитель $\overline{\Delta\sigma(\Delta\nu, L)}$ описывает влияние всех примесей с учетом их неоднородного распределения вдоль трассы.

В методе дифференциального поглощения предполагается, что для каждой примеси можно подобрать такую пару частот зондирующего излучения, на которых поглощение излучения существенно различается (как правило, таких пар много), а влияние других примесей незначительно (из множества возможных пар выбирается та, для которой это влияние минимально). Для такой пары частот зондирующего излучения неизвестная нам величина $\overline{\Delta\sigma(\Delta\nu, L)} \cong \Delta\sigma$, где $\Delta\sigma$ – дифференциальное сечение поглощения примеси на этих частотах, которое может быть измерено в лабораторных условиях. Определение значения дифференциального сечения поглощения озона, соответствующего выбранной паре линий излучения CO_2 -лазера, составляет содержание калибровки трассового газоанализатора дифференциального поглощения по озону. При этом линии поглощения озона должны быть уширены воздухом при атмосферном давлении.

2. Измерение сечений поглощения озона на частотах линий излучения CO_2 -лазера

Описание измерительной установки. Для измерения сечений поглощения озона в данной работе использовался метод поглощающей ячейки. Схема измерительной установки представлена на рис. 1. Излучение CO_2 -лазера – 1, модулированное механическим прерывателем

2, с помощью системы отклоняющих зеркал 3 направляется в измерительную схему. Часть падающего излучения ($\sim 50\%$) ответвляется делителем 4 и регистрируется опорным пироэлектрическим детектором 5. Другая часть излучения пропускается через поглощающую ячейку 6 и регистрируется другим подобным сигнальным – пироэлектрическим приемником 7. Сигналы от обоих пироприемников поступают на входы дифференциального усилителя 8, выделяющего разностный сигнал, который затем усиливается и измеряется стандартным усилителем 9 типа В6-4. Поглощающая ячейка выполнена в виде трубки из пирекса (ее внутренний диаметр равен 32 мм и длина $L=260$ мм), имеющей 3 штуцера – два по краям и один в центре. С торцов трубка закрыта окнами, выполненными из кристаллического NaCl и расположенными под углом Брюстера к оси трубки.

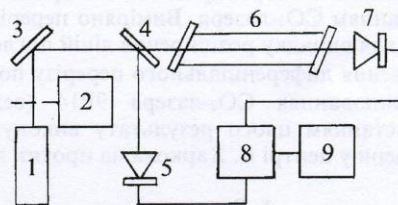


Рис. 1. Схема аппаратуры для измерения сечений поглощения газов на частотах излучения CO_2 -лазера

Методика измерений При пропускании лазерного излучения через ячейку, заполненную поглощающим газом, происходит ослабление интенсивности излучения, которое можно измерить. На основании закона Бугера можно записать:

$$\sigma = -\frac{1}{NL} \ln \left(1 - \frac{\Delta I}{I_0} \right), \quad (2)$$

где σ – сечение поглощения молекулы на частоте зондирующего излучения; N – плотность поглощающих молекул, см^{-3} ; L – длина поглощающей ячейки, см; I_0 – интенсивность вводимого в ячейку зондирующего излучения; ΔI – изменение интенсивности зондирующего излучения, прошедшего через ячейку, обусловленное поглощением в газе.

Как видно из формулы (2), величины N , ΔI и I_0 подлежат непосредственным измерениям. Количество молекул озона в одном кубическом

сантиметре N находилось посредством измерения парциального давления озона p и определялось как $N=nr/760$, где n – число Лашмидта, r выражено в мм рт. ст., N измеряется в см^{-3} .

Существенные моменты в методике:

– Озон получался в высокочастотном разряде при пропускании кислорода через U-образную стеклянную разрядную трубку, погруженную в жидкий азот.

– В процессе измерений озон, поступающий в поглощающую ячейку, мог контактировать лишь со стеклом и полихлорвинилом. В такой поглощающей ячейке, если судить по сигналу поглощения, за 60 минут наблюдений потери озона составляли 15 %. Таким образом, за время измерения (~ 2 мин) потери озона в поглощающей ячейке не превышали 1 %.

– Перемешивание озона с атмосферным воздухом и увеличение давления смеси до атмосферного осуществлялось в поглощающей ячейке путем последовательного добавления воздуха в ячейку, предварительно наполненную озоном при давлении 1–5 мм рт. ст., небольшими порциями то через один, то через другой краевой штуцер. Измерение давления озона в ячейке осуществлялось стандартным газоразрядным вакууметром типа ВДГ-1 с паспортной погрешностью $<\pm 10\%$.

– Балансировка дифференциального усилителя осуществлялась после откачки поглощающей ячейки, причем для достижения баланса использовалась подстройка амплитудных и фазовых соотношений сигналов, поступающих от двух пьезоэлектрических приемников излучения. Необходимость подстройки, особенно фазовой, возникала всякий раз, когда каким-либо образом нарушалась стационарность работы CO_2 -лазера, например при перестройке лазера с одной линии излучения на другую или даже в результате изменения температурного режима в помещении, где осуществлялись измерения. Отсюда ясно, что балансировка схемы имеет смысл, а само измерение возможно осуществить лишь в условиях стационарной работы высокостабильного CO_2 -лазера. Таким лазером мы располагали, но всякий раз после отсчета разностного сигнала и откачки отработавшей смеси воздуха с озоном из поглощающей ячейки вновь проверялся баланс измерительной схемы, и если баланс восстанавливался, считалось, что измерение состоялось.

– Отношение Сигнал/Шум ~ 90 .

Результаты измерений Прежде чем приступить к измерениям сечений поглощения озона в поглощающей ячейке, мы наблюдали сигналы поглощения чистого озона в оптико-акустической ячейке при давлении 0.1 мм рт. ст. на частотах линий ветви 9Р CO_2 -лазера. Результаты

этих наблюдений представлены на рис. 2, а. После добавления воздуха и увеличения давления в ячейке до уровня атмосферного линии поглощения озона уширяются и в характере поглощения на частотах излучения CO_2 -лазера происходят изменения, показанные на рис. 2, б. Спектр поглощения, представленный на этом рисунке, был измерен тщательно и дает правильное представление о соотношении значительных сечений поглощения озона на частотах излучения CO_2 -лазера в ветви 9Р. Для измерения содержания озона в атмосферном воздухе методом дифференциального поглощения мы выбрали две линии излучения CO_2 -лазера: 9Р14 (сильное поглощение) и 9Р24 (слабое поглощение). Для получения количественных данных о поглощении на основе такого спектра

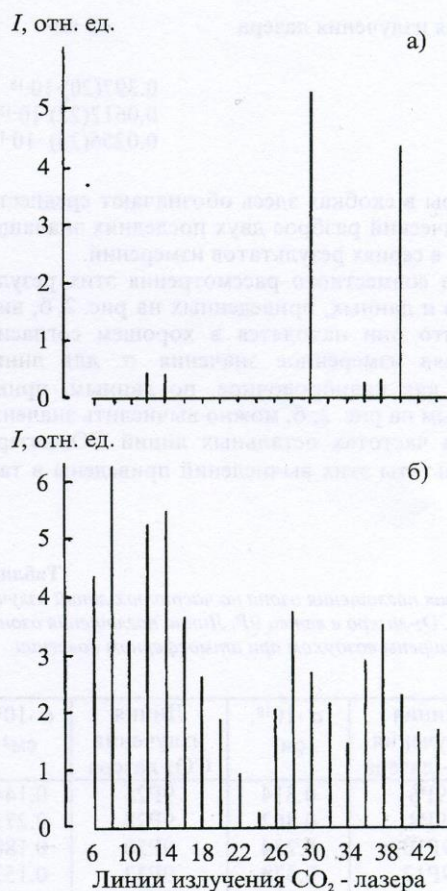


Рис. 2. Интенсивности оптикоакустических сигналов поглощения на частотах излучения CO_2 -лазера (ветвь 9Р):

а) чистый озон при давлении 0.1 мм рт. ст.
б) озон в смеси с воздухом при атмосферном давлении, парциальное давление озона – 0.1 мм рт. ст

оптико-акустическую ячейку нужно калибровать, т. е., учитывая линейность зависимости оптико-акустического сигнала от поглощения газа в ячейке, найти соответствие между коэффициентом поглощения и откликом ячейки на это поглощение. Для такой калибровки можно использовать абсолютные значения сечений поглощения, измеренные здесь с использованием поглощающей ячейки.

В соответствии с методикой, описанной выше, были произведены измерения сечений поглощения озона на частотах излучения CO₂-лазера в линиях 9P14, 9P22 и 9P24 для случая уширения его линий поглощения воздухом при атмосферном давлении. Для каждой из лазерных линий было проведено по двадцать измерений. В результате статистической обработки данных измерений получены следующие значения сечений поглощения:

Линия излучения лазера	σ , см ²
9P14	$0.397(20) \cdot 10^{-18}$
9P22	$0.0612(22) \cdot 10^{-18}$
9P24	$0.0256(24) \cdot 10^{-18}$

Цифры в скобках здесь обозначают среднестатистический разброс двух последних значащих цифр в сериях результатов измерений.

Из совместного рассмотрения этих результатов и данных, приведенных на рис. 2, б, видно, что они находятся в хорошем согласии. Приняв измеренное значение σ для линии 9P14 как калибровочное, по данным, приведенным на рис. 2, б, можно вычислить значения σ на частотах остальных линий CO₂-лазера. Результаты этих вычислений приведены в таблице.

Таблица
Сечения поглощения озона на частотах линий излучения CO₂-лазера в ветви 9P. Линии поглощения озона уширены воздухом при атмосферном давлении

Линия излучения CO ₂ -лазера	$\sigma \cdot 10^{18}$, см ²	Линия излучения CO ₂ -лазера	$\sigma \cdot 10^{18}$, см ²
9P6	0.314	9P26	0.144
9P8	0.462	9P28	0.271
9P10	0.234	9P30	0.188
9P12	0.378	9P32	0.152
9P14	0.397	9P34	0.105
9P16	0.263	9P36	0.212
9P18	0.196	9P38	0.256
9P20	0.133	9P40	0.162
9P22	0.064	9P42	0.123
9P24	0.024	9P44	0.119

Таким образом, из измерений следует, что значение величины $\Delta\sigma$, необходимое для калибровки по озону трассового газоанализатора дифференциального поглощения, равно $\Delta\sigma = \sigma_{9P14} - \sigma_{9P24} = 0.372 \cdot 10^{-18}$ см². Используя это значение, мы наблюдали содержание озона в приземном слое атмосферы в центре г. Харькова.

3. Измерение содержания озона в приземном слое атмосферы в центре г. Харькова

Измерения абсолютных значений концентрации озона в атмосфере проводились в Харьковском госуниверситете в период с 5 июня по 26 октября 1998 года на горизонтальной трассе длиной $L=3$ км, проходящей через центр г. Харькова на высоте ~40 м от поверхности земли.

Описание аппаратуры. Схема аппаратуры, использованной для трассового зондирования атмосферы, представлена на рис. 3. Выходное излучение частотно-перестраиваемого CO₂-лазера – 1, имеющего мощность до 40 Вт на сильнейших линиях излучения, после прохождения модулятора-прерывателя 2 расщепляется с помощью плоско-параллельной пластинки из кристаллического NaCl 3 на две части. Отраженная часть излучения (~5% интенсивности падающего) регистрируется в опорном канале схемы, состоящем из пироэлектрического детектора 4, усилителя 5 типа В6-4 и самопишущего потенциометра 6 типа КСП4. Часть излучения лазера, прошедшая через делитель, направляется вдоль трассы L , после отражения от уголкового отражателя 12 возвращается обратно, собирается и направляется в измер-

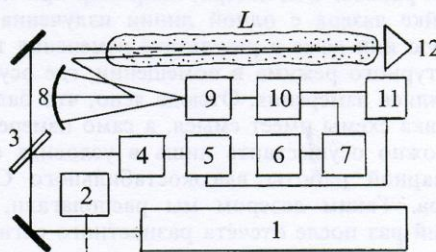


Рис. 3. Схема аппаратуры для трассового зондирования атмосферы

ительный канал с помощью сферического зеркала 8 с большой апертурой (400 мм). Измерительный канал подобен опорному каналу и включает в себя пироэлектрический приемник 9, усилитель 10 и общий с опорным каналом самописец 6. Дополнительно, для повышения чувствительности измерительного канала, в

него включен также синхронный детектор 7, который использует для работы опорные импульсы, формируемые модулятором 2. Двухканальный осциллограф 11 позволяет визуально наблюдать сигналы в опорном и измерительном каналах схемы. Таким образом, самопишущий потенциометр регистрирует одновременно сигналы от обоих каналов – и от опорного, и от измерительного.

Методика измерений. Методика измерений заключается в следующем. В течение некоторого времени (~10 минут) велась запись интенсивности лазерного излучения в линии 9P14, прошедшего после двукратного прохождения трассы. Затем зондирующий лазер перестраивался на линию 9P24 и снова осуществлялась подобная запись. Одновременно в обоих случаях производилась и запись опорного сигнала, т. е. сигнала, пропорционального мощности выходного излучения зондирующего лазера в этих линиях. Вычисление концентрации озона в атмосферном воздухе по результатам измерений производилось с использованием формулы (1).

Результаты измерений. Результаты работы представлены на рис. 4. По оси ординат отложены измеренные значения объемной концентрации озона в атмосфере, а на оси абсцисс указаны даты проведения измерений. В отдельные дни было проведено несколько измерений, и последовательность отметок этих измерений на рисунке соответствует последовательности самих измерений. Горизонтальная штрих-пунктирная линия на уровне $2 \cdot 10^{-7}$ отмечает типичное значение верхней границы концентрации озона в атмосфере, характерное

для крупных промышленных городов мира (см., например, [6]). Из рисунка видно, что в подавляющем числе случаев концентрация озона в атмосфере над центром Харькова оказывается ниже этой границы, а в половине случаев – значительно ниже. Только в трех измерениях концентрация озона была выше отмеченной границы. К сожалению, из приведенных результатов трудно однозначно выделить причину таких выбросов, поскольку интенсивность примеси озона определяется множеством факторов и длинной цепью (около сотни) фотохимических реакций, не регистрируемых в наших измерениях. Однако следует обратить внимание на следующее.

а) Характерно, что все три выброса пришлись на середину лета, а в это время года активность Солнца, воспринимаемая атмосферой, наибольшая.

б) В шумоподобном характере изменения концентрации озона в последовательности измерений можно заметить и регулярный компонент. На рис. 4 он изображен пунктирной линией и был получен следующим образом. Для каждой даты брались результаты измерений за пять дней: текущий день измерения, два ближайших более ранних дня измерений и два – более поздних. Для каждой даты (за исключением двух первых и двух последних), таким образом, вычислялось среднее значение за пять дней. По результатам этих вычислений был построен график, иллюстрирующий зависимость от времени среднего за пять ближайших дней изменения содержания озона в атмосфере. Из этого графика видно, что среднее содержание озона в атмосфере убывает с

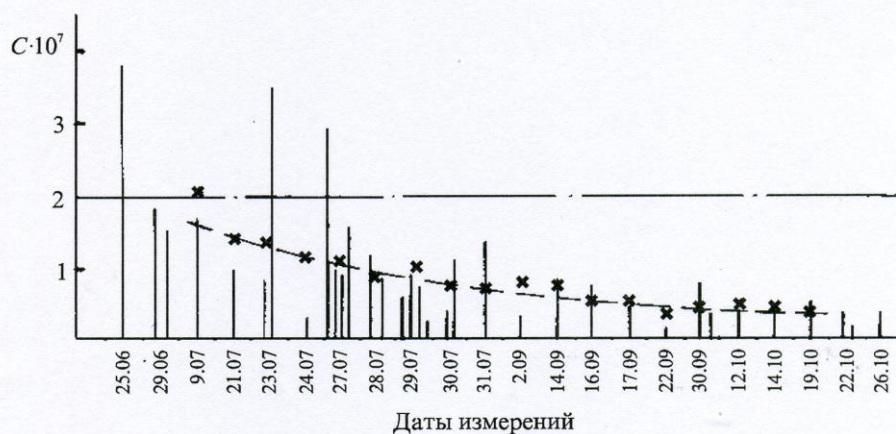


Рис 4. Измеренные значения объемной концентрации озона в приземном слое атмосферы в центре г. Харькова (июнь-октябрь 1998 г.)

приближением осени. Так, например, если 25 июня концентрация озона в атмосфере достигла значения $3.8 \cdot 10^{-7}$, в июле было два выброса — $3.4 \cdot 10^{-7}$ и $2.7 \cdot 10^{-7}$, то в сентябре значения этой величины только однажды превысили границу $0.8 \cdot 10^{-7}$, а в октябре только однажды — границу $0.4 \cdot 10^{-7}$. Полученный результат легко объясним. Воспринимаемая атмосферой наших широт активность Солнца снижается с приближением осени, а вместе с ней снижается и средняя по времени концентрация озона в данном участке атмосферы.

Авторы выражают глубокую признательность профессору С. Ф. Дюбко за постоянное внимание к данной работе.

Литература

1. Э. Л. Александров, Ю. С. Седунов. Человек и стратосферный озон. Ленинград, Гидрометеоздат, 1979, 104 с.
2. А. Х. Хргиан. Физика атмосферного озона. Ленинград, Гидрометеоздат, 1973, 290 с.
3. R. M. Schotland. Proc. 3rd Symposium on Remote Sensing of the Environment.-Michigan: Ann. Arbor, USA, 1964, pp. 215-224.

4. В. Е. Зуев, В. В. Зуев. Дистанционное оптическое зондирование атмосферы. Санкт-Петербург, Гидрометеоздат, 1992, 323 с.
5. С. И. Долгий, В. В. Зуев и др. Оптика атмосферы. 1991, 4, №5, с. 515-521.
6. P. L. Meyer, M. U. Sigrist. Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques. Rev.Sci.Instrum. 1990, 61, No. 7, pp. 1779-1807.

Gas Impurity Track IR-analyzer in Atmosphere (Calibration by Ozone and Ozone Contaminant Measurement)

V. G. Gerasimov, A. Ja. Anikeev, V. N. Didenko, V. N. Rjabyh

The calibration by ozone of the CO₂-laser track gas analyzer was made. The absorption cross-sections were measured for ozone absorption lines, broadened by air at the atmospheric pressure. From these measurements the value of ozone absorption differential cross-section was obtained, $\Delta\sigma = 0.372 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. It corresponds to the 9P14 (strong absorption) and 9P24 (low absorption) CO₂-laser emission lines. Using these results the measurements were carried out of the ozone concentration in the nearground layer of atmosphere in the center of Kharkov during the summer and autumn of 1998.

