

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 551.508.769

О.И. Даварашвили, П.В. Зырянов, А.И. Кузнецов, Я.Я. Понуровский, Ю.Г. Селиванов, Е.В. Степанов, А.Н. Хуснутдинов, Е.Г. Чижевский

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ АНАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ОТКРЫТОЙ АТМОСФЕРЕ

*Институт общей физики РАН,
Физический институт РАН, Москва*

Поступила в редакцию 28.07.98 г.

Принята к печати 30.10.98 г.

Описывается многокомпонентный газоанализатор на основе перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ) среднего ИК-диапазона. Анализатор предназначен для определения следовых количеств нескольких газообразных загрязняющих веществ в открытой атмосфере и собран по схеме трассового измерителя с выносным ретрорефлектором. В приборе используются лазеры на основе полупроводниковых соединений А4В6, созданные как методами молекулярно-лучевой эпитаксии, так и с помощью диффузионной технологии. Прибор испытан при регистрации следовых концентраций CO, NH₃ и C₂H₄ в атмосфере. Реализованные концентрационные чувствительности составляют: 10 млрд⁻¹ для CO, 2 млрд⁻¹ для NH₃ и 2 млрд⁻¹ для C₂H₄.

1. Введение

Легкость электронного управления частотой генерации и широкий спектральный диапазон перестраиваемых диодных лазеров (ПДЛ) являются одними из основных факторов развития такого прикладного направления, как газоанализ с помощью ПДЛ [1–3]. В мониторинге газообразных веществ диодные лазеры занимают «экологическую нишу», связанную с детектированием достаточно простых и легких молекул в различных газовых смесях, включая атмосферу. С традиционными аналитическими методами они конкурируют благодаря совокупности высоких характеристик детектирования, таких как чувствительность, селективность и скорость регистрации.

Высокая концентрационная чувствительность ПДЛ обеспечивается, во-первых, за счет высокой спектральной яркости лазерного излучения, во-вторых, благодаря возможности выбора оптимального аналитического спектрального диапазона в широкой области от 0,7 до 20 мкм и, в-третьих, возможностью быстрой модуляции частоты генерации лазера электронными методами.

Сочетание монохроматичности излучения ПДЛ с непрерывной контролируемой перестройкой частоты в достаточно широком спектральном диапазоне позволяет регистрировать тонкую колебательно-вращательную структуру спектров поглощения молекул. Разрешение при этом ограничено столкновительным уширением линий. За счет этого достигается высокая селективность анализа, важная для детектирования следовых концентраций в газовых смесях.

В настоящее время актуально создание многокомпонентных газоанализаторов на основе ПДЛ, т.е. интеграция в одном приборе нескольких спектральных каналов. При этом каждый из каналов может базироваться на использовании отдельного лазера, настроенного на регистрацию одного-двух газов. Такая интеграция обоснована необходимостью комплексных многокомпонентных измерений в большинстве современных аналитических задач.

Цель данной работы состояла в создании трехкомпонентного газоанализатора на основе ПДЛ для регистрации загрязняющих газов в открытой атмосфере. Набор молекул, которые должны были детектироваться с его помощью, определялся потребностями контроля загрязнений атмосферы вблизи нефтегазовых промыслов в Западной Сибири и включал в себя монооксид углерода (CO), аммиак (NH₃) и этилен (C₂H₄). При необходимости этилен мог быть заменен на метан (CH₄).

2. Выбор спектральных участков для детектирования молекул

Естественная фоновая концентрация CO в атмосфере составляет ~ 130–150 млрд⁻¹ и обуславливается фотохимическими процессами в атмосфере, метаболизмом растений, животных и почвенных бактерий [4, 5]. За счет антропогенных источников, связанных в основном с процессами горения, относительное содержание CO в городской атмосфере или в промышленной зоне может изменяться от 0,2 до 20 млн⁻¹. Значение среднесуточной предельно допустимой концентрации (ПДК) CO составляет 3 мг/м³ (2,3 млн⁻¹) [6].

Для детектирования CO в этом диапазоне концентраций была выбрана фундаментальная колебательно-вращательная полоса 1–0, расположенная в районе 4,7 мкм. Линии CO обеих ветвей этой полосы со значениями квантовых чисел J от 2 до 15 имеют интегральную интенсивность в диапазоне от $\sim 1,6 \cdot 10^{-19}$ до $\sim 4,4 \cdot 10^{-19}$ см·моль⁻¹ и коэффициенты столкновительного уширения воздухом от 0,056 до 0,088 см⁻¹·атм⁻¹ [7]. Это обеспечивает концентрационную чувствительность к CO более 5 млрд⁻¹ (6,25 мкг/м³) в нормальных атмосферных условиях при использовании оптического пути длиной ~ 200 м и отношении сигнала к шуму в оптическом тракте на уровне 5·10³. Основным ограничивающим фактором применения той или иной линии поглощения CO является интерференция, т.е. близкое соседство или случайное совпадение, с линиями поглощения

H₂O и CO₂. Во избежание этого предпочтение было отдано линиям R-ветви R(5)–R(10), расположенным в диапазоне от 2164 до 2184 см⁻¹.

Естественные фоновые концентрации NH₃ в атмосфере чрезвычайно малы (менее 100 трлн⁻¹). Источниками антропогенного NH₃ являются химические предприятия, предприятия добычи и переработки нефти и сельское хозяйство. Требуемые чувствительность и динамический диапазон детектирования аммиака обуславливаются величиной среднесуточной ПДК, составляющей 40 мкг/м³ [6].

При выборе спектральной области детектирования NH₃ было отдано предпочтение фундаментальной колебательно-вращательной полосе ν₂ с центром в районе 10,5 мкм. В этой полосе находятся линии поглощения с интегральной интенсивностью ~ 4·10⁻¹⁹ см·моль⁻¹, которая позволяет реализовать чувствительность к NH₃ на уровне ~1 млрд⁻¹ (0,76 мкг/м³). Полоса ν₂ NH₃ сильно интерферирует со спектрами нескольких молекул, которые могут содержаться в городской или промышленной атмосфере, поэтому для регистрации было отобрано несколько мультиплетов из R-ветвей NH₃: aR(4), sR(4), sR(6) и sR(7), расположенных вблизи 1033, 1065, 1103 и 1122 см⁻¹ соответственно [7]. При атмосферном давлении их тонкая структура скрыта за счет столкновительного уширения. Использование этих мультиплетов при нормальных условиях и упомянутых выше параметрах регистрации дает чувствительность ~ 0,5 ppb (~ 0,4 мкг/м³).

Естественный фон метана в атмосфере составляет ~1,3 млн⁻¹ [8]. Антропогенная составляющая обусловлена утечками метана из газопроводов и образованием биогаза за счет гниения и может достигать до нескольких десятков млн⁻¹. Уровень ПДК не установлен. Для регистрации естественного уровня и вариаций антропогенной составляющей необходима чувствительность на уровне 50 млрд⁻¹, т.е. 0,035 мг/м³.

Для детектирования CH₄ в требуемом диапазоне концентраций была выбрана фундаментальная колебательно-вращательная полоса ν₄ с центром вблизи 7,8 мкм. Для того чтобы оставаться в едином динамическом диапазоне регистрации, обеспечиваемом применяемой электронной системой, использовались слабые линии поглощения CH₄ из P-ветви. Выбирались линии с большими значениями J, так чтобы их интенсивности не превышали 10⁻²¹ см·моль⁻¹. Такие линии, расположенные вблизи ~ 1220 см⁻¹, к тому же наиболее удалены от линий интенсивного поглощения парами воды [7].

Наличие C₂H₄ в атмосфере носит антропогенный характер и обусловлено утечками на предприятиях химической и нефтедобывающей промышленности. Среднесуточная ПДК составляет 3 мг/м³ [6]. Уровень чувствительности анализатора должен обеспечивать минимально обнаруживаемую концентрацию C₂H₄ в атмосфере вблизи 30 мкг/м³.

Выбор аналитической спектральной области, оптимальной для регистрации C₂H₄, осуществлялся на основе проведенных предварительно модельных расчетов его спектра в среднем ИК-диапазоне. Предпочтение было отдано фундаментальной колебательно-вращательной полосе ν₇ с центром в районе 10,5 мкм. В ней находятся линии поглощения с интегральной интенсивностью до 1,3·10⁻¹⁸ см·моль⁻¹. Выбор конкретных аналитических линий требовал особого внимания из-за сильной интерференции полосы ν₇ со спектрами поглощения атмосферных молекул. Вблизи 9,5 мкм использование любой линии C₂H₄ со средней интенсивностью ~ 2·10⁻²⁰ см·моль⁻¹ обеспечивало требуемую чувствительность, что облегчало подбор подходящего лазерного диода.

3. Лазеры

В анализаторе в качестве источников перестраиваемого по частоте ИК-излучения использовались ПДЛ на основе соединений типа A4B6, изготовленные методами молекулярно-лучевой эпитаксии [9] и диффузионной технологии. Основные характеристики используемых перестраиваемых диодных лазеров на солях свинца приведены ниже.

Возможный спектральный диапазон, мкм	3–20 (3300–500 см ⁻¹)
Типичная ширина линии генерации, см ⁻¹	10 ⁻⁴
Диапазон перестройки частоты отдельного лазера, см ⁻¹	50–100
Диапазон непрерывной перестройки в моде, см ⁻¹	0,5–3,0
Межмодовое расстояние, см ⁻¹	1–3
Пороговые токи, А	0,5–2
Токовая перестройка, см ⁻¹ /А	< 70
Скорость перестройки (в импульсе), см ⁻¹ /с	50–10 ⁴
Выходная мощность (интегральная), мВт	0,3–1,0
Мощность в одной моде, мВт	0,1–0,5
Диапазон рабочих температур, К	4–140

При фиксированной температуре спектральная область генерации лазера задается химическим составом соединения. Тонкая перестройка частоты лазера и настройка на аналитическую линию поглощения того или иного газа производится за счет плавного изменения температуры лазерного кристалла и изменения параметров токовой накачки. При использовании импульсной токовой накачки варьируются амплитуда, длительность, частота повторения и форма токовых импульсов, а также смещение нулевого уровня. Разогрев лазера в течение каждого из импульсов накачки приводит к периодической кусочно-непрерывной перестройке длины волны излучения. Длина каждой из мод генерации, перемежающихся зонами «молчания», составляет от 0,5 до 3 см⁻¹. Благодаря такому свипированию частоты при пропускании излучения ПДЛ через исследуемую газовую среду огибающая лазерного импульса содержит спектр ее пропускания. Точность воспроизведения спектра генерации лазера от импульса к импульсу и, таким образом, регистрируемого спектра пропускания определяется точностью поддержания температуры лазерного кристалла и параметров тока накачки.

Для измерения концентрации каждого газа использовался отдельный лазер, отобранный предварительно по длине волны генерации. В таблице приведены химические составы лазеров и применяемые спектральные диапазоны для каждой из исследованных молекул.

Используемые спектральные диапазоны и типы лазеров

Молекула	Спектральный диапазон, см ⁻¹	Тип ПДЛ
CO	2164–2184	PbSSe
NH ₃	1033; 1065	Диффузионный PbSeSn
	1103; 1122	МВЕ
CH ₄	1210–1230	Тот же
C ₂ H ₄	1030–1080	Тот же

4. Оптическая схема многокомпонентного анализатора

За основу оптической схемы многокомпонентного анализатора был выбран телескоп Кассегрена, как и ранее в ана-

лизаторе CO для открытой атмосферы [10]. Оптическая ось телескопа образовывала главную оптическую ось газоанализатора (рис. 1). Азотный заливной криостат, содержащий лазеры и фотоприемники, устанавливался за главным зеркалом телескопа. Излучательный и приемный каналы были разнесены по высоте с помощью перископа. Оптическая трасса в атмосфере образовывалась за счет применения углового отражателя.

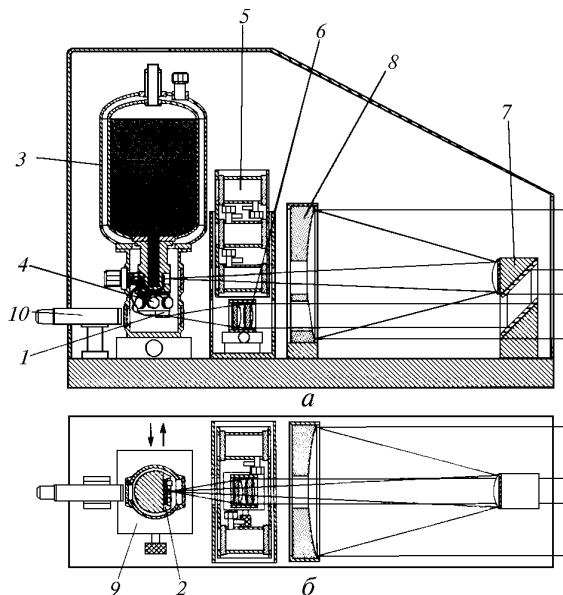


Рис. 1. Оптическая схема многокомпонентного газоанализатора на основе ПДЛ: *а* – вид сбоку, *б* – вид сверху; 1 – диодные лазеры; 2 – фотоприемники; 3 – криостат с жидким азотом; 4 – система термостабилизации; 5 – турель с реперными кюветами; 6 – коллимирующий объектив; 7 – перископ; 8 – главное зеркало телескопа Кассегрена; 9 – узел переключения между каналами; 10 – визир

В излучательном канале набор из трех лазеров, каждый из которых был настроен на одну из исследуемых газовых компонент, устанавливался напротив выходного окна криостата вдоль горизонтальной оси, нормальной к главной оптической оси прибора. Выходящее из криостата лазерное излучение коллимировалось в плоскопараллельный пучок объективом из BaF_2 и далее с помощью перископа направлялось на атмосферную трассу. Напротив входного окна криостата соответствующим образом устанавливался набор из трех фотоприемников. Каждый из приемников предназначен для регистрации излучения в соответствующем спектральном канале. Горизонтальное передвижение криостата вдоль оси расположения лазеров, осуществляемое с помощью прецизионного электронно-управляемого механизма, позволяло последовательно один за другим совмещать лазеры и соответствующие им фотоприемники с главной оптической осью прибора. Таким образом обеспечивалось переключение оптической схемы прибора с одного частотного канала на другой.

Параметры приемного канала рассчитывались так, чтобы согласовать апертуру (60 мм) расположенного на удалении 100 м углового отражателя с размерами фотоприемников. В каналах, использующих излучение с длиной волны от 7 до 10 мкм, применялись фотоприемники на основе CdHgTe с размером фоточувствительной площадки 1×1 мм. В CO-канале использовался фотопри-

емник на основе InSb с диаметром фоточувствительной площадки $d = 2$ мм.

В состав оптической схемы входит также турель с тремя реперными кюветами длиной 50 мм, наполненными исследуемыми газами и предназначенными для калибровки анализатора. Для наведения анализатора на угловой отражатель применялся визир, устанавливаемый за криостатом.

5. Регистрация спектров, определение концентраций и метрология

После наведения анализатора на угловой отражатель в одном из каналов регистрировалась огибающая лазерного импульса, содержащая спектр пропускания атмосферного воздуха на трассе, в том числе и исследуемого газа. Выбор аналитической линии поглощения, оптимальной для его регистрации, осуществлялся за счет варьирования температуры на хладообменнике криостата и тока накачки. Необходимая для каждого из лазеров температура в криостате устанавливалась при переключении на заданный канал и поддерживалась автоматически с помощью системы термоконтроля с точностью $\sim 10^{-2}$ К. Положение выбранной аналитической линии внутри импульса генерации задавалось выбором параметров импульса накачки. При этом тщательно контролировалось, чтобы не было случайных совпадений аналитической линии со слабыми линиями поглощения воды или углекислого газа. Характерный вид импульсов лазерного излучения для различных газов и используемые линии поглощения показаны на рис. 2.

Для нахождения концентрации искомого газа по регистрируемым спектрам пропускания применялся закон Бугера. Исходя из него, концентрация газа C определялась соотношением

$$C = \{-\ln [A_0(v_0)/A(v_0)]\} / \{K(v_0) L\},$$

где $A(v_0)$ – сигнал фотоприемника в момент прохождения центра аналитической линии; $A_0(v_0)$ – сигнал в отсутствие поглощения; $K(v_0)$ – коэффициент поглощения газа в максимуме резонансного поглощения; L – длина оптической трассы.

Алгоритм определения концентрации исследуемого газа состоял в последовательном проведении: 1) регистрации формы импульса лазерного сигнала, приходящего с трассы; 2) расчета огибающей, моделирующей отсутствие резонансного поглощения исследуемым газом на трассе, используя методы аппроксимации; 3) идентификации используемой аналитической линии и определения ее параметров, используя табличные данные или расчеты; 4) регистрации оптического нуля с помощью реперной кюветы, дающей насыщенное поглощение, для внесения поправки при определении величин $A_0(v_0)$ и $A(v_0)$; 5) измерения длины оптического пути в атмосфере; 6) расчета концентрации по приведенной формуле.

Концентрационная чувствительность анализатора в каждом канале зависит от величины коэффициента поглощения аналитической линии, длины оптического пути в атмосфере и уровня минимально детектируемых изменений оптической плотности, т.е. качества системы регистрации ИК-сигнала. В нашем случае после выбора аналитической линии в каждом канале и фиксации оптической трассы чувствительность анализатора определялась возможностями системы сбора данных. В анализаторе для оцифровки сигнала использовался быстрый 50-нс 8-битный АЦП, ограничивающий за счет дискретности отношение сигнала к шуму уров-

нем $2,5 \cdot 10^2$. Для увеличения чувствительности применялось аппаратное амплитудное свипирование сигнала при накоплении, позволяющее увеличить отношение сигнал-шум до величины $\sim 4 \cdot 10^3$ [11]. Данный уровень чувствительности к изменениям оптической плотности позволил реализовать следующие концентрационные чувствительности к детектируемым веществам: 10 млрд^{-1} для CO, 50 млрд^{-1} для CH₄ и по 2 млрд^{-1} для NH₃ и C₂H₄. Эти уровни предельного обнаружения перечисленных веществ позволяют проводить опе-

ративный мониторинг загрязнений атмосферного воздуха, начиная с уровней, которые значительно меньше допустимых норм безопасности. Динамический диапазон системы при фиксированной длине оптического пути составлял более $5 \cdot 10^4$. Это значение определялось насыщением резонансного поглощения при высоких концентрациях исследуемого газа. Более высокие концентрации могут быть исследованы при уменьшении длины оптического пути либо при использовании более слабых линий поглощения.

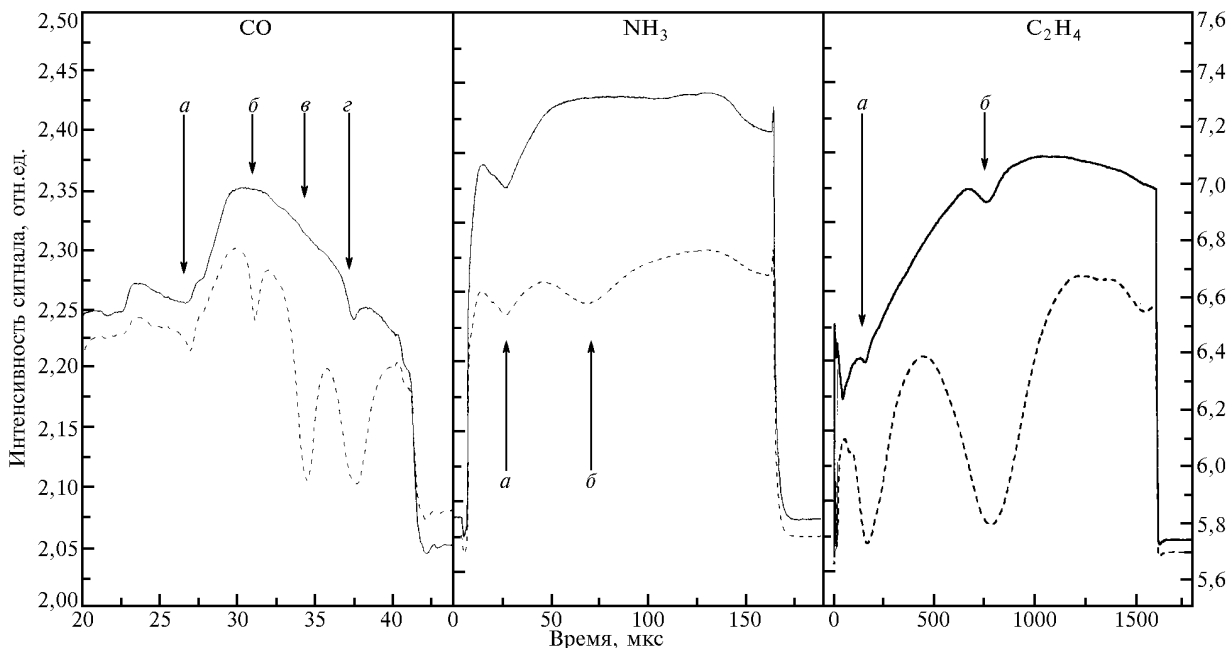


Рис. 2. Вид ПДП спектров пропускания, использованных для детектирования исследованных газов, и идентификация линий поглощения; канал CO: *a* – атмосферное CO₂; *б* – C¹²O¹⁸ R(10), 2130,228 см⁻¹; *в* – C¹³O¹⁶ R(9), 2131,005 см⁻¹; *г* – C¹²O¹⁶ P(3), 2131,632 см⁻¹; канал NH₃: *a* – атмосферное CO₂, полоса 00⁰1–02⁰0, 1053,923 см⁻¹; *б* – NH₃ *a*R(5.2), 1054,252 см⁻¹; канал C₂H₄: *a* – *v*₇ R(9.9.0), 1056,186 см⁻¹; *б* – *v*₇ R(15.8.7), 1056,186 см⁻¹; — спектр пропускания атмосферы; - - - - - пропускание калибровочных кювет

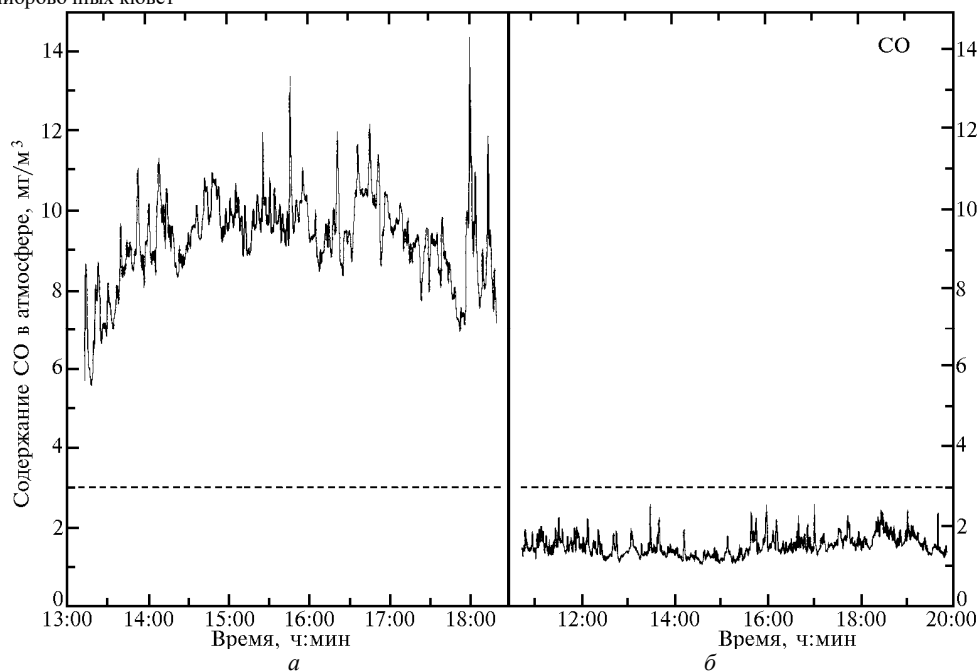


Рис. 3. Данные мониторинга CO в атмосфере г. Москвы, ул. Вавилова: *a* – 20 января 1995 г., *б* – 25 января 1995 г. - - - - - уровень ПДК для CO

Анализатор управлялся с помощью IBM-совместимого компьютера [11]. Алгоритмы и программная база метода обеспечивали управление параметрами лазерного излучения, выбор и стабилизацию температуры в криостате и автоматическую настройку лазера на аналитическую линию поглощения, визуализацию спектров и сервисной информации, управление процессами накопления и записи данных, проведение автоматической калибровки, настройки и обработки данных.

6. Результаты испытаний анализатора в Москве и Сибири в полевых условиях

Были проведены лабораторные и полевые испытания трехкомпонентного анализатора загрязнений в открытой атмосфере. На рис. 3 представлены результаты регистрации содержания СО в атмосфере Москвы на ул. Вавилова. Мониторинг велся на уровне 4-го этажа

Института общей физики РАН. Данные относятся к двум дням, существенно отличавшимся метеорологической обстановкой. Видны существенные превышения уровня ПДК в воздухе при инверсии температурных слоев в атмосфере, когда снижается проветривание нижних слоев. Достаточно низкий уровень концентрации СО в атмосфере зарегистрирован при ветреной погоде. Фоновая концентрация СО практически не превышает 2 млн^{-1} . Отдельные резкие максимумы содержания СО на рисунках соответствуют загрязнению атмосферы проезжающими по ул. Вавилова автомобилями.

На рис. 4 и 5 представлены результаты регистрации СО, NH_3 и C_2H_4 в полевых условиях в Западной Сибири в районе месторождения Майскнефть, проведенной в августе 1995 г. Они показывают, что фоновый уровень концентраций этих газов в исследованном районе в момент измерений не превышает ПДК и соответствует существующим стандартам на чистый атмосферный воздух.

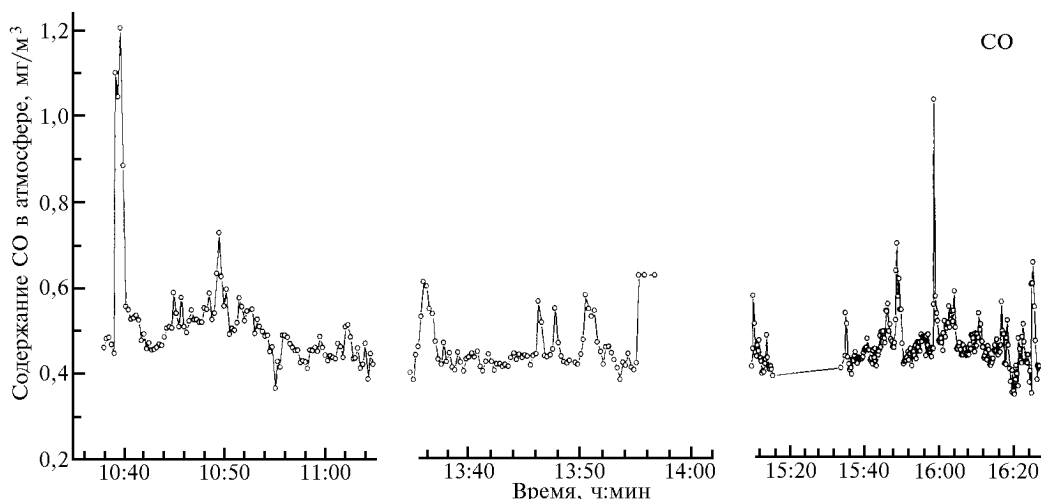


Рис. 4. Данные полевых экспериментов по мониторингу СО в атмосфере в районе Нефтеюганска, 7 августа 1995 г. Длина трассы в один конец – 170 м

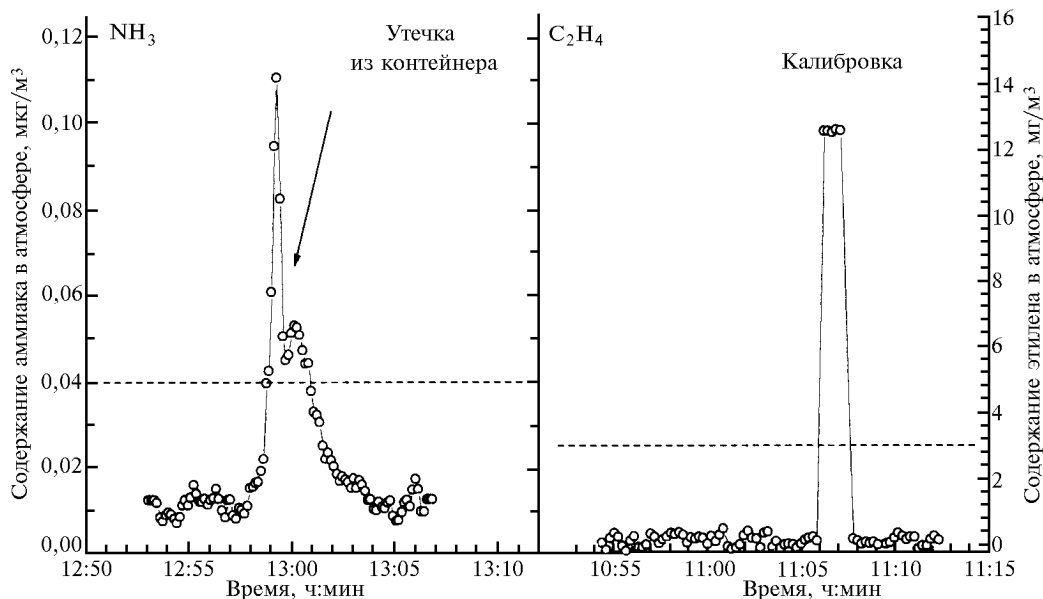


Рис. 5. Данные полевых экспериментов по мониторингу NH_3 и C_2H_4 в атмосфере в районе Нефтеюганска, 7 и 3 августа 1995 г. Длина трассы в один конец – 170 м; - - - - - уровень ПДК

7. Заключение

Разработанный на основе перестраиваемых диодных лазеров среднего ИК-диапазона и собранный по схеме трассового измерителя с выносным ретрорефлектором многокомпонентный газоанализатор предназначен для определения следовых количеств газообразных загрязняющих веществ в открытой атмосфере. Реализованные концентрационные чувствительности (10 млрд⁻¹ для CO, 2 млрд⁻¹ для NH₃ и 2 млрд⁻¹ для C₂H₄) позволяют проводить оперативный мониторинг загрязнений атмосферного воздуха.

Лазерная часть этой работы была проведена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 97-02-17742.

1. *Monitoring of gaseous pollutants by tunable diode laser* // Proc. of the Int. symposium, held in Freiburg FRG, 11–13 November 1986 / Edited by R. Grisar, H. Preier, G. Schmidtke, G. Restelli. D. Reided Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1987. 176 p.
2. *Monitoring of gaseous pollutants by tunable diode laser* // Proc. of the Int. symposium, held in Freiburg FRG, 17–18 October 1988 / Edited by R. Grisar, G. Schmidtke, M. Tacke, G. Restelli. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, 1989. 305 p.
3. *Monitoring of gaseous pollutants by tunable diode laser* // Proc. of the Int. symposium, held in Freiburg FRG, 17–18 October 1991 / Edited by R. Grisar, H. Bottner, M. Tacke, G. Restelli. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland, 1992. 308 p.
4. *Graedel T.E.* Atmospheric Photochemistry. New Jersey, 1980. P. 107–143.
5. *Seiler W., Schmidt U.* // International Conference on the Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations. Melbourne: IAMAP (Proceeding). 1974. P. 192–222.
6. *Грушко Я.М.* Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу: Справочник. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1987.
7. *Rotman L.S., Gamache R.R., Goldman A. et al.* // Appl. Opt. 1987. V. 26. P. 4058–4097.
8. *Heidt L.E., Krasnec J.P., Lueb R.A. et al.* // J. Geoph. Res. 1979. V. 84. № C12. P. 7329–7882.
9. *Selivanov Yu.G., Chizhevskii E.G., Oskina S.I., Stepanov E.V.* // 2-nd Freiburg IV–VI Colloquium, October 1994, Freiburg, FRG (Proceeding). 1995. P. 12.
10. *Bloch A.M., Kuznetsov A.I., Nadezhdinskii A.I., Shvets E.V., Stepanov E.V.* // Selected papers on TDLS, SPIE Series. 1992. V. 1724. P. 251–255.
11. *Kuznetsov A.I., Loukianov D.M.* // Selected Papers on TDLS, SPIE Series. 1992. V. 1724. P. 128–135.

O.I. Davarashvily, P.V. Zyryanov, A.I. Kouznetsov, Ya.Ya. Ponurovskii, Yu.G. Selivanov, E.V. Stepanov, A.N. Khusnutdinov, E.G. Chizhevskii. **Multicomponent Gas Analyzer Based on Diode Lasers for Gaseous Pollutants Monitoring in Open Atmosphere.**

A multicomponent gas analyzer based on the middle infrared tunable diode lasers is described. The analyzer is aimed for detection of traces of several gaseous pollutants in open atmosphere. Open-path optical schematics using corner mirror is used. Used laser diodes are based on A4B6 semiconductor compounds fabricated both with molecular beam epitaxy and diffusion technology. The system was tested in measuring trace concentrations of CO, NH₃, and C₂H₄ molecules in the atmosphere. The following concentration sensitivities were achieved: 10 ppb for CO, 2 ppb for NH₃, and 2 ppb for C₂H₄.