

С.Л. Бондаренко, С.И. Долгий, В.В. Зуев, М.Ю. Катаев, А.А. Мицель,  
О.А. Пелымский, И.В. Пташник, К.М. Фирсов, С.Ф. Шубин

## ЛАЗЕРНЫЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ГАЗОАНАЛИЗ ПРИЗЕМНОГО СЛОЯ АТМОСФЕРЫ

Приведены результаты теоретического расчета оптимальных длин волн для детектирования малых газовых компонент приземного слоя атмосферы. Представлены экспериментальные данные исследования газового состава атмосферы лазерным газоанализатором в производственной зоне Академгородка в рамках программы SATOR-91. Обнаружены корреляции между временными изменениями концентрации озона и двуокиси углерода, озона и аммиака.

В связи с возрастающим влиянием процессов жизнедеятельности человечества на состояние экологии окружающей среды в последние годы наиболее остро встают проблемы охраны мирового воздушного бассейна, и как более частная проблема — контроль изменений концентрации стратосферного и тропосферного озона, являющегося основным показателем устойчивости атмосферы и ее сопротивляемости проникновению жесткого ультрафиолета в приземные слои и на поверхность Земли.

Общезвестно, что озон, являясь малой составляющей атмосферы, тем не менее оказывает существенное влияние на процессы жизнедеятельности природы и человека на Земле. Если в стратосфере, где сосредоточено основное количество озона, его концентрации долгое время могут сохраняться стабильными, то концентрации  $O_3$  в тропосфере, а особенно в приземном слое, в течение суток, часов и даже более коротких временных интервалов могут претерпевать значительные флуктуации в широком диапазоне в зависимости от наличия и природы источников данной составляющей атмосферы.

Как известно, значительная часть озона попадает в приземный слой стратосферы в результате турбулентного перемешивания воздушных масс или, реже, за счет «прорывов» стратосферного воздуха в тропосферу. К менее мощному, но достаточно значительному природному источнику образования тропосферного озона относится фотохимическое образование последнего с участием природных окислов азота и органических соединений, наличие которых в атмосфере обусловлено естественными процессами в природе: извержение вулканов и лесные пожары, окислительно-восстановительные процессы с участием микроорганизмов и фотохимические реакции под действием ультрафиолета, процессы эрозии почв и выветривания горных пород и т.п. Однако уровни концентрации озона, обусловленные природными источниками, как правило, не превышают  $100 \text{ мкг/м}^3$  (~ 47 ppb) [1].

В последние годы источником тропосферного озона (по мощности иногда значительно превышающим естественные источники) становятся фотохимические реакции окислов азота, окислов серы, углеводородов, окиси углерода антропогенного происхождения. Количество последних в нижней атмосфере катастрофически растет из-за выбросов промышленных предприятий, интенсивной эксплуатации автотранспорта, сжигания жидкого и твердого топлива на тепловых станциях.

Совокупное действие природного и антропогенного механизмов возникновения озона приводит к значительному повышению концентрации  $O_3$  как в глобальном масштабе, так и над территориями отдельных регионов. И хотя антропогенные источники озона имеют зачастую локальный характер и наблюдаются в сильнозагрязненных районах [1], благодаря достаточно продолжительному фотохимическому времени жизни озonoобразующих компонентов, возникающие высокие концентрации  $O_3$  могут быть перенесены воздушными массами на большие расстояния. Так, неоднократно были зарегистрированы экстремально высокие концентрации озона в относительно чистых районах после прохождения воздушных масс из загрязненных районов, отстоящих на сотни километров [2].

В связи с увеличением загрязнения промышленными отходами природной среды в последние годы уделяется особое внимание изучению отрицательного воздействия озона, окислов азота и углерода, органических соединений на здоровье человека, растительный и животный мир, материалы [3, 4, 5]. Например, по данным специалистов США [6], одно только влияние высоких (но не являющихся аномальными) концентраций озона (более  $240 \text{ мкг/м}^3$ ) значительно снижает продуктивность сельскохозяйственных растений. Ко всему прочему озон, окислы азота и серы являются радиационно-активными примесями, поэтому увеличение их содержания в атмосфере может оказывать влияние на радиационный баланс Земли и привести к существенным климатическим изменениям [7].

### Процессы образования и разрушения озона в тропосфере

Рассмотрим подробнее механизмы и химические реакции источников и стоков озона и других примесных соединений, прямо или косвенно влияющих на изменение концентрации озона в атмосфере.

Как уже было сказано выше, основным источником поступления озона в тропосферу являются фотохимические реакции в стратосфере (выше 20 км), где молекулярный кислород под действием

ультрафиолетового излучения способен фотодиссоциировать, образуя атомарный кислород в основном  $O(^3P)$  и возбужденном состоянии  $O(^1D)$ :



Образовавшиеся атомы, будучи химически высокоактивными, за доли секунды рекомбинируют в верхней атмосфере с молекулярным кислородом, с участием третьего тела  $M$ , образуя озон:



Так как озон обладает высокой реакционной способностью, то его стоки в атмосфере обусловлены целым рядом химических и физических процессов (фотодиссоциация в верхнем слое атмосферы, реакции с атомарным кислородом и водородом, с радикалами водорода и азотными составляющими атмосферы). Не приводя уравнений химических реакций, которые достаточно подробно рассмотрены в [8, 9], напомним, что еще одним естественным источником поступления озона в тропосферу считается процесс окисления метана  $CH_4$  в воздухе (через промежуточные реакции углеродных компонентов, таких как метоксил  $CH_3O$ , формальдегид  $CH_2O$ , гидропероксид  $HO_2$  с молекулярным кислородом, окисью  $NO$  и двуокисью  $NO_2$  азота).

В атмосфере всегда присутствуют активные соединения азота:  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $N_2O_5$ ,  $ClONO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_4$ , составляющие ряд так называемого «нечетного азота»  $NO_x$  [8]. Из них окись  $NO$  и двуокись  $NO_2$  азота играют наиболее важную роль в появлении и разрушении тропосферного озона. Антропогенными источниками их поступления в атмосферу являются выбросы продуктов высокотемпературного сгорания различных видов топлива (автотранспорт, промышленные предприятия, тепловые электростанции). К природным источникам относятся микробиологические процессы в почве, фотохимическое окисление аммиака и закиси азота  $N_2O$  в атмосфере [10]. Опуская химические реакции возникновения  $NO$ ,  $NO_2$  (детально рассмотрены в [10]), приведем лишь реакции, непосредственно влияющие на изменение концентрации озона.

Двуокись азота под действием УФ-излучения способна фотодиссоциировать, образуя атомарный кислород



который через реакцию трех тел образует озон (см. уравнение (3)). Однако способность  $NO_2$  и  $NO$  вступать в реакции с самим  $O_3$  дает мощный механизм стока озона:



Таким образом, двуокись азота может участвовать как в стоке, так и в генерации тропосферного озона.

Достаточно сильное влияние на изменения концентрации озона оказывают двуокись серы [10] и водяной пар [8]. На рис. 1 представлена схема, обобщающая механизмы взаимодействия и фотохимические реакции с участием малых газовых компонент атмосферы (водородо-, углеводородо-, азотосодержащих), влияющих на образование и сток тропосферного озона.

Итак, изменение содержания озона в приземном слое может сопровождаться изменением концентрации малых составляющих атмосферы, входящих в озоновый цикл, таких как окислы азота и серы, углеводороды, фреоны и др. Таким образом, контролируя доступными способами изменение содержания малых газовых компонент приземного слоя, можно прогнозировать, учитывая температурную и ветровую стратификацию атмосферы Земли, процессы антропогенных и природных изменений содержания озона. Наиболее точным, с точки зрения обнаружения концентраций веществ от 0,01 до 10 ppb для молекул и от 0,01 до 10 ppb для паров металлов, является метод контактного химического отбора проб. Данный метод является высокочувствительным, но, чаще всего, недостаточно оперативным. Наиболее подходящим для оперативного дистанционного мониторинга окружающей среды являются методы лазерного газоанализа. Эти методы удовлетворяют требованиям высокой концентрационной чувствительности, селективности и оперативности [11÷15] при детектировании малых газовых примесей в условиях быстроизменяющихся процессов в приземных слоях атмосферы. При всем разнообразии существующих методов лазерного газоанализа метод дифференциального поглощения в ближнем и среднем инфракрасных диапазонах является наиболее просто реализуемым, с точки зрения технического воплощения, во-первых, из-за высокой информативности данного диапазона по содержанию в нем линий поглощения большинства малых газовых примесей атмосферы и из-за наличия высокоэнергетических перестраиваемых лазеров и эффективных параметрических преобразователей частоты, спектральный диапазон которых перекрывает линии поглощения газов, участвующих в озоновом цикле.

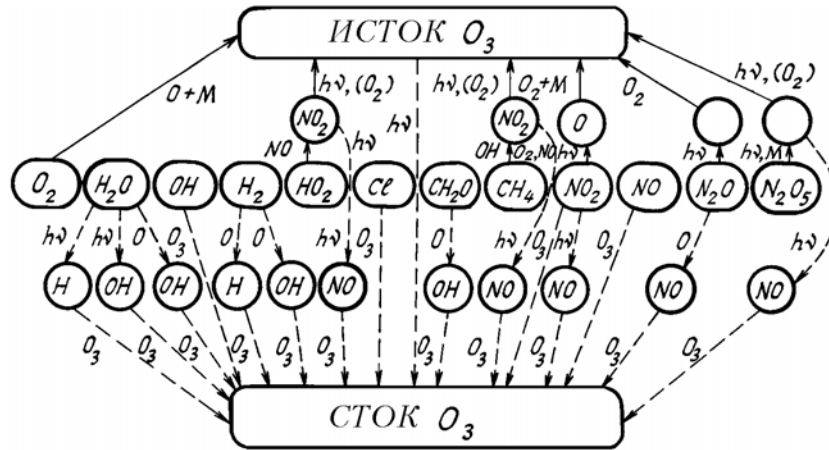


Рис. 1. Схема взаимодействия малых газовых компонент озонного цикла в тропосфере

### Метод выбора оптимальных длин волн

Связь измеряемого сигнала с концентрацией  $\rho$   $i$ -го газа в трассовом газоанализаторе задается известным соотношением:

$$P(\lambda) = P_0(\lambda) \eta(\lambda) \exp[ - \rho_i \kappa_i(\lambda)L - \beta_i(\lambda) ], \quad (7)$$

где  $P_0(\lambda)$ ,  $P(\lambda)$  – средняя мощность излучения соответственно на входе и выходе атмосферного канала на длине волны  $\lambda$ ;  $\eta(\lambda)$  – аппаратная константа измерительной системы, включающая эффективность фотоприемника, пропускания приемопередающей оптики, степень перехвата пучка, коэффициент отражения мишени и другие потери;  $\kappa_i(\lambda)$  – коэффициент поглощения анализируемого ( $i$ -го) газа на длине волны  $\lambda$  (методика расчета  $\kappa(\lambda)$  описывается ниже);  $L$  – полная длина трассы;  $\rho_i$  – средняя по трассе концентрация исследуемого газа;  $\beta_i(\lambda)$  – оптическая толщина фона, т.е. «мешающих» (всех, кроме  $i$ -го) газов, аэрозольной компоненты ослабления и континуума воды:

$$\beta_i(\lambda) = \sum_{j \neq i} L \rho_j^\Phi \kappa_j(\lambda) + \beta_a(\lambda) + \beta_k(\lambda). \quad (8)$$

Здесь  $\rho_j^\Phi$  – фоновая концентрация  $j$ -го газа;  $\beta_a(\lambda)$  – оптическая толщина аэрозоля;  $\beta_k(\lambda)$  – оптическая толщина континуума воды.

При использовании двухволнового метода измерения (метод дифференциального поглощения) концентрация  $i$ -го газа определяется из сравнения сигналов на двух длинах волн; в линии  $\lambda_{on}$  и вне линии  $\lambda_{off}$  поглощения:

$$\rho_i = \frac{1}{L \Delta \kappa_i} \left[ \ln \frac{P(\lambda_{off})}{P(\lambda_{on})} + \Lambda_i \right]; \quad (9)$$

$$\Lambda_i = \ln \frac{P_0(\lambda_{on}) \eta_{on}}{P_0(\lambda_{off}) \eta_{off}} - \Delta \beta_i; \quad (10)$$

$$\Delta \beta_i = \beta_i(\lambda_{on}) - \beta_i(\lambda_{off}) = \sum_{j \neq i} L \rho_j^\Phi \Delta \kappa_j + \Delta \beta_a + \Delta \beta_k, \quad (11)$$

где  $\Delta \beta_i$  – дифференциальный фон для  $i$ -го исследуемого газа:

$$\Delta \kappa_i = \kappa_i(\lambda_{on}) - \kappa_i(\lambda_{off}); \quad \Delta \beta_a = \beta_a(\lambda_{on}) - \beta_a(\lambda_{off}); \quad \Delta \beta_k = \beta_k(\lambda_{on}) - \beta_k(\lambda_{off}).$$

В данной статье проведен выбор оптимальных длин волн для трассового газоанализатора на CO и CO<sub>2</sub>-лазерах, работающих на основных и преобразованных частотах. Выбор информативных длин волн проведен для одноволнового и двухволнового метода измерения.

В работе [20] предложен метод выбора пар длин волн излучения для достижения наибольшей концентрации чувствительности двухволнового лазерного газоанализатора. Заложенные в этом методе физические принципы качественно правильно отражают условия измерения, при которых можно достичь наилучшей чувствительности.

В настоящей статье используется статистический критерий выбора оптимальных длин волн, позволяющий учесть не только основные физические закономерности поглощения энергии лазерного излучения молекулами анализируемых и мешающих газов на разных длинах волн, но и статистическую информацию о содержании газов, аэрозольном ослаблении, а также статистику измеряемых сигналов.

Рассмотрим вкратце математический алгоритм выбора оптимальных длин волн для метода дифференциального поглощения. Полагая  $\eta$  не зависящей от  $\lambda$  и  $t$  в пределах заданных спектрального и временного интервалов измерений (т.е.  $\eta_{off} = \eta_{on}$ ), перепишем выражение (9) в следующем виде:

$$\rho = \frac{1}{L\Delta\kappa}(y - \Delta\beta), \quad (12)$$

где  $y = \ln \left[ \frac{P(\lambda_{off})P_0(\lambda_{on})}{P(\lambda_{on})P_0(\lambda_{off})} \right]$  – некий обобщенный результат измерений, зависящий от измеряемых величин:  $P(\lambda_{off})$ ,  $P(\lambda_{on})$ ,  $P_0(\lambda_{off})$ ,  $P_0(\lambda_{on})$ .

В формуле (6) наряду с измеряемой величиной  $y$  будем также считать случайными  $\Delta\beta$  и  $\rho$ . Это обстоятельство определяет статистический подход к решению задачи выбора информативных длин волн. В математическом плане задачу выбора оптимальных длин волн можно рассматривать как задачу различения газовых объектов по измеренным сигналам. Для решения этой задачи воспользуемся байесовским критерием обнаружения, минимизирующим средний риск [21]. В работе [22] описан общий алгоритм и предложен критерий определения информативных спектральных участков для решения задачи газоанализа с помощью ОАД.

В общем случае критерий имеет вид

$$R(\lambda) \xrightarrow{\lambda} \min, \text{ либо } R(\lambda) \leq R_0, \quad (13)$$

где  $R(\lambda)$  – средний риск на длине волны  $\lambda$ ;  $R_0$  – пороговое значение среднего риска. Выражение для среднего риска задается известной формулой (см., например, [21]):

$$R(\lambda) = q\Pi_{11} + p\Pi_{21} + q(\Pi_{12} - \Pi_{11})\varepsilon_1(\lambda) - p(\Pi_{21} - \Pi_{22})(1 - \varepsilon_2(\lambda)), \quad (14)$$

где  $\Pi_{ij}$  – элементы матрицы потерь;  $q$  и  $1 - q = p$  – априорные вероятности того, что известный параметр  $p$  принадлежит непересекающимся классам состояний  $X_1$  и  $X_2$ ;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – вероятности ошибок первого и второго рода.

Для вычислений  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  необходимо значение плотности распределения вероятностей  $P(y|\rho \in X_n)$ ;  $\omega_n(\rho)$ ,  $n = 1, 2$ ;  $\varphi(\Delta\beta)$  и границы области  $Y_1$  и  $Y_2$  [20, 21].

Рассмотрим вид распределения вероятностей параметров  $y$ ,  $\rho$ ,  $\Delta\beta$ , входящих в (12).

1) Условные распределения  $P(y|\rho \in X_n)$  в обеих гипотезах примем нормальными с параметрами  $(\bar{y}_n, \sigma_{yn}^2)$ , где  $\bar{y}_n$  и  $\sigma_{yn}^2$  – соответственно среднее значение и дисперсия величины  $y$  в гипотезах  $n = 1$  ( $\rho = 0$ ) и  $n = 2$  ( $\rho \neq 0$ ),

$$\bar{y}_1 = \Delta\beta; \quad \bar{y}_2 = \rho L\Delta\kappa + \Delta\beta. \quad (15)$$

Дисперсия  $\sigma_{yn}$  зависит от погрешности измерения приходящего сигнала. Согласно [22, 23], для типичных, применяемых в экспериментах устройств регистрации и цифровой обработки приемлемое значение логарифма отношения приходящих сигналов на  $\lambda_{on}$  и  $\lambda_{off}$  должно удовлетворять условию  $\ln[\tilde{P}(\lambda_{off})/\tilde{P}(\lambda_{on})] \geq 0,01$ . Исходя из этого, положим  $\sigma_{y_1} = \sigma_{y_2} = \sigma_y = 0,01$ ,  $\tilde{P}(\lambda_{off}) = P(\lambda_{off})/P_0(\lambda_{off})$ ;  $\tilde{P}(\lambda_{on}) = P(\lambda_{on})/P_0(\lambda_{on})$ .

2) Априорное распределение  $\omega_2(\rho)$  будем аппроксимировать нормальным распределением с параметрами  $\bar{\rho}$ ,  $\sigma_\rho^2$ , где  $\sigma_\rho^2 = \delta_{фл}\bar{\rho}$ ; значение  $\delta_{фл}$  – определяется, главным образом, неусредненными турбулентными флуктуациями воздуха на трассе луча за время между измерениями на  $\lambda_{off}$  и  $\lambda_{on}$ , при этом  $\delta_{фл}$  принималась равной  $0,01 \div 0,05$ . Плотность распределения  $\omega_1(\rho)$  примем в виде  $\delta$ -функции:  $\omega_1(\rho) = \delta(\rho - \bar{\rho}_1)$  с параметром  $\bar{\rho}_1 = 0$ .

3) Распределение  $\varphi(\Delta\beta)$  – принимаем нормальным с параметрами  $(\Delta\bar{\beta}, \sigma_{\Delta\beta})$ , одинаковыми для обеих гипотез ( $n = 1, 2$ ), где средний дифференциальный фон  $\Delta\bar{\beta}$  задается выражением (11).

При задании дисперсии  $\sigma_{\Delta\beta}$  учитывались два обстоятельства:

а) флуктуации  $\beta(\lambda, t)$ , обусловленные турбулентными колебаниями воздуха и дающие в дисперсию  $\sigma_{\Delta\beta}$  вклад  $\approx \delta_{фл}(\beta_{on}^2 + \beta_{off}^2)^{1/2}$  (в приближении, что  $\sigma_\beta \approx \delta_{фл}\beta$ ). Значение фона в линии и вне линии, т.е.  $\beta_{on}$  и  $\beta_{off}$  рассчитывались из (8).

б) систематическая погрешность определения  $\Delta\beta$ , связанная с отклонением априорно задаваемых в (11)  $\beta_a$ ,  $\beta_k$  и фоновых концентраций мешающих газов от их реальных значений во время проведения измерений. Эта погрешность дает в  $\sigma_{\Delta\beta}$  вклад  $\approx \delta_{\text{сис}} |\Delta\beta|$ . Величина  $\delta_{\text{сис}}$  задавалась в интервале  $0,01 \div 0,30$  [25].

С учетом приведенных выше факторов было получено следующее приближенное выражение для дисперсии  $\Delta\beta$ :

$$\sigma_{\Delta\beta} = \delta_{\text{фл}} (\delta_{\text{сис}} + 1,0) (\beta_{\text{off}}^2 + \beta_{\text{on}}^2)^{1/2} + \delta_{\text{сис}} |\Delta\bar{\beta}| \quad (16)$$

(множитель  $(\delta_{\text{сис}}+1,0)$  возникает вследствие корреляции между двумя указанными факторами). Формула (16) позволяет проводить более точный количественный учет влияния фона на средний риск, а следовательно, и на минимально обнаруживаемую концентрацию для данной пары длин волн.

Используя заданные выше распределения  $P(y|\rho \in X_n)$ ;  $\omega_n(\rho)$ ;  $\varphi(\Delta\beta)$ , получим следующие выражения для  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ :

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} [2 - \Phi(g_{11}) - \Phi(g_{12})]; \quad \varepsilon_2 = \frac{1}{2} [\Phi(g_{21}) - \Phi(g_{22})], \quad (17)$$

где  $\Phi(g)$  — интеграл ошибок  $\Phi(g) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^g e^{-t^2} dt$ .

$$g_{nm} = \left| \frac{u_n - M_m}{\sqrt{2}\sigma_m} \right|; \quad n = 1, 2; \quad m = 1, 2.$$

$$M_1 = \Delta\bar{\beta}, \quad M_2 = \bar{\rho}L\Delta\kappa + \Delta\bar{\beta}, \quad (18)$$

$$\sigma_1 = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_{\Delta\beta}^2}, \quad \sigma_2 = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_{\Delta\beta}^2 + L^2\Delta\kappa^2\sigma_{\bar{\rho}}^2},$$

где  $\sigma_y = 0,01$ ;  $\sigma_{\bar{\rho}} = (0,01 \div 0,05)\bar{\rho}$ ;  $u_1$  и  $u_2$  — границы пересечения интервалов  $Y_1$  и  $Y_2$ , определяемые из решения уравнения

$$q \frac{(\Pi_{12} - \Pi_{11})}{\sigma_1} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_1^2}(y - M_1)^2\right] = p \frac{(\Pi_{21} - \Pi_{22})}{\sigma_2} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_2^2}(y - M_2)^2\right]. \quad (19)$$

Отметим, что формулы (17), (18) справедливы для выполнения условия  $\bar{\rho} / \sigma_{\bar{\rho}} > 3$ .

Полученные формулы позволяют определить наиболее информативные спектральные участки для решения задачи обнаружения при проверке двух гипотез:  $H_2$  — газ присутствует;  $H_1$  — отсутствует. Значение минимально обнаруживаемой (для данной пары длин волн  $\lambda_{\text{on}}$  и  $\lambda_{\text{off}}$ ) концентрации газа определялось при условии

$$R_0(\lambda_{\text{off}}, \lambda_{\text{on}}) = 10\%.$$

Для измерения по одноволновой методике приведенные выше формулы (9), (12), (15), (16), (18) преобразуются к виду

$$\rho = 1/kL(y - \beta(\lambda)); \quad \bar{y}_1 = \beta; \quad \bar{y}_2 = \beta + \rho\kappa L; \quad y = \ln[P(\lambda)/P_0(\lambda)]; \quad M_1 = \bar{\beta}; \quad M_2 = \bar{\beta} + \bar{\rho}\kappa L;$$

$$\sigma_1 = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_{\bar{\beta}}^2}, \quad \sigma_2 = \sqrt{\sigma_y^2 + \sigma_{\bar{\beta}}^2 + L^2\kappa^2\sigma_{\bar{\rho}}^2}; \quad \sigma_{\bar{\beta}} = \delta_{\text{фл}} (\delta_{\text{сис}} + 1,0) \bar{\beta} + \delta_{\text{сис}} \bar{\beta}, \quad (20)$$

где средний фон  $\bar{\beta}$  определяется из (8).

В случае одноволновой методике существенно больший (по сравнению с дифференциальным поглощением) вклад в  $\delta_{\bar{\rho}}$  будет давать  $\beta_a$  и  $\beta_k$ .

Вычисления риска выполнялись при следующих значениях элементов матрицы потерь:  $\Pi_{12} = \Pi_{21} = 1$ ;  $\Pi_{22} = \Pi_{11} = 0$ . Величины априорных вероятностей задавались равными  $q = p = 0,5$ . Расчет проводился для трассы длиной 2 км.

Следует отметить, что в [20, 21] максимально допустимый интервал между  $\lambda_{\text{off}}$  и  $\lambda_{\text{on}}$  не превышал  $5 \text{ см}^{-1}$  и поэтому не учитывалось влияние аэрозоля и континуума воды, которое приводит к существенной погрешности при интервале, большем  $5 \text{ см}^{-1}$ . Учет влияния аэрозоля и континуума воды в

данной работе позволяет расширить этот интервал до  $\approx 30 \text{ см}^{-1}$  (большее увеличение нежелательно из-за существенного возрастания времени перестройки лазера).

### Моделирование коэффициентов поглощения

Для задач газоанализа необходимо иметь информацию о коэффициентах поглощения атмосферного воздуха и зондируемых газов. Современное состояние исследований позволяет проводить расчеты коэффициентов молекулярного поглощения для реальных атмосферных условий. Имеется информация о фоновых концентрациях газовых компонент атмосферы [28, 29], атласы параметров линий [16, 17], известен контур линий в центре [30] и при больших расстройках резонансных частот [31].

В ИК-Диапазоне спектра на приземных трассах для расчета коэффициентов молекулярного поглощения можно использовать лоренцевский контур линии поглощения [30]  $\kappa_\nu$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ ), который имеет вид

$$\kappa_\nu = \sum_i \frac{S_i}{\pi} \frac{\gamma_i}{(\nu - \nu_i)^2 + \gamma_i^2}, \quad (21)$$

где  $\nu_i$ ,  $S_i$ ,  $\gamma_i$  — центр, интенсивность и полуширина  $i$ -й линии. При расчете коэффициентов поглощения учитывался вклад от спектральных линий в интервале  $[\nu - \Delta\nu, \nu + \Delta\nu]$  (где  $\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$ ).

Расчеты коэффициентов поглощения проводились для 90 частот  $\text{CO}_2$ - лазера, для 66 частот  $\text{CO}$ - лазера и для суммарных 3055 частот  $\text{CO}$ - и второй гармоники  $\text{CO}_2$ -лазера на основе атласа [16]. Коэффициенты поглощения рассчитывались на каждой частоте для всех 28 газов, параметры которых приведены в атласе HITRAN [16].

При поисках оптимальных длин волн зондирования газовых составляющих атмосферы необходимо сравнивать объемный коэффициент молекулярного поглощения воздуха ( $\text{км}^{-1}$ )

$$\alpha_\nu = \sum_{m=1}^n \kappa_\nu^{(m)} \rho_m, \quad (22)$$

и объемный коэффициент поглощения  $n$ -го газа  $\alpha_\nu^{(n)}$ . Фоновые концентрации газов  $\rho_m$  брались из [28]. Использование заранее рассчитанных  $\kappa_\nu^{(m)}$  позволяет оперативно и в широких пределах менять фоновую концентрацию  $m$ -й газовой компоненты определять предельные значения  $\rho_m$ , которые могут быть измерены. Для наглядности результаты расчета коэффициентов поглощения воздуха и исследуемого газа выводились в графическом виде. На рис. 2, *a* представлены фрагменты спектров поглощения для суммарных частот  $\text{CO}_2$ - и  $\text{CO}$ -лазеров. Сплошная кривая — коэффициенты поглощения воздуха, вертикальные линии — коэффициенты поглощения исследуемых газов. На рис. 2, *b* и 2, *в* приведены спектры поглощения на частотах второй и основной гармоник  $\text{CO}_2$ -лазера. Из этих рисунков видно, какие переходы наиболее информативны для регистрации перечисленных газов.

### Результаты выбора оптимальных длин волн

Расчеты были проведены для 10 исследуемых газов с учетом всех 28 газов, параметры которых имеются в атласе HITRAN [16]. Результаты моделирования для метода дифференциального поглощения при  $L = 2 \text{ км}$ ,  $R_0 = 10\%$ ,  $\sigma_y = 0,01$  приведены в табл. 1.

В первых четырех колонках приведены исследуемые газы с их фоновыми концентрациями, найденные пары длин волн (длины волн, соответствующие  $\lambda_{on}$ , расположены сверху), коэффициенты дифференциального поглощения (КДП) —  $\Delta\kappa$ , и дифференциальный фон (ДФ) —  $\Delta\beta$  (5). При расчете  $\Delta\beta$  учитывались аэрозольная компонента на основе данных модели Крекова — Рахимова [26] и континуальное поглощение  $\text{H}_2\text{O}$  (в области 8–12 км) по эмпирической формуле Арефьева [27]. В пятой и шестой колонках приведены минимально обнаруживаемые концентрации (МОК) для случая незначительной ( $\delta_{\text{сис}} = 0,01$ ) и существенной ( $\delta_{\text{сис}} = 0,3$ ) систематической ошибки. Меньшее значение МОК соответствует  $\delta_{\text{фл}} = 0,01$ , большее —  $\delta_{\text{фл}} = 0,05$ . В седьмой колонке для сравнения приведены результаты расчета МОК в [20]. Наблюдаемое в среднем 2-кратное превышение МОК, рассчитанных в данной статье, над МОК, полученными в [6], объясняется главным образом тем, что нами проводился полный статистический учет таких влияющих на МОК факторов, как величина фона (или дифференциального фона  $\Delta\beta$  в дифференциальной методике), включающая аэрозольную и континуальную компоненты поглощения и связанная с ней погрешность  $\sigma_\beta$  ( $\sigma_{\Delta\beta}$ ); погрешность измерения сигналов  $\sigma_y$ ; погрешность, связанная с турбулентными флуктуациями воздуха на трассе  $\sigma_r$ . Кроме того, все расчеты проводились для заданной вероятности ошибки (риск  $R_0$ ) при регистрации МОК. В работе же [20] дается лишь качественная оценка МОК, вследствие чего полученные в ней значения минимально обнаруживаемой концентрации несколько занижены.

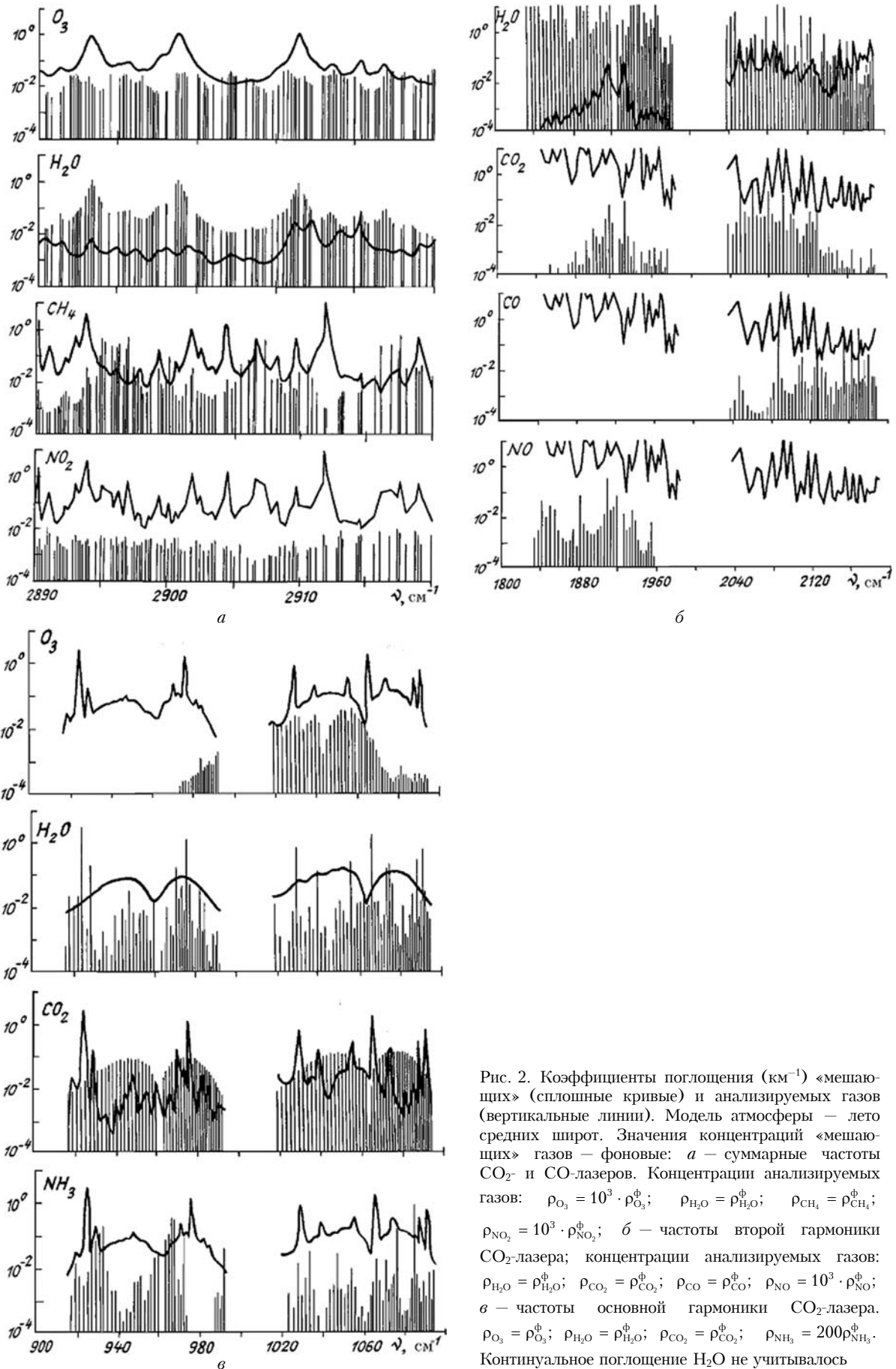


Рис. 2. Коэффициенты поглощения ( $\text{км}^{-1}$ ) «мешающих» (сплошные кривые) и анализируемых газов (вертикальные линии). Модель атмосферы — лето средних широт. Значения концентраций «мешающих» газов — фоновые: *a* — суммарные частоты  $\text{CO}_2$ - и  $\text{CO}$ -лазеров. Концентрации анализируемых газов:  $\rho_{\text{O}_3} = 10^3 \cdot \rho_{\text{O}_3}^\phi$ ;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\phi$ ;  $\rho_{\text{CH}_4} = \rho_{\text{CH}_4}^\phi$ ;  $\rho_{\text{NO}_2} = 10^3 \cdot \rho_{\text{NO}_2}^\phi$ ; *б* — частоты второй гармоники  $\text{CO}_2$ -лазера; концентрации анализируемых газов:  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\phi$ ;  $\rho_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{CO}_2}^\phi$ ;  $\rho_{\text{CO}} = \rho_{\text{CO}}^\phi$ ;  $\rho_{\text{NO}} = 10^3 \cdot \rho_{\text{NO}}^\phi$ ; *в* — частоты основной гармоники  $\text{CO}_2$ -лазера.  $\rho_{\text{O}_3} = \rho_{\text{O}_3}^\phi$ ;  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}}^\phi$ ;  $\rho_{\text{CO}_2} = \rho_{\text{CO}_2}^\phi$ ;  $\rho_{\text{NH}_3} = 200\rho_{\text{NH}_3}^\phi$ . Континуальное поглощение  $\text{H}_2\text{O}$  не учитывалось

Таблица 1

Результаты выбора оптимальных пар длин волн для измерений в трассовом газоанализаторе методом дифференциального поглощения для  $L = 2$  км;  $\sigma_y = 0,01$ ;  $R_0 = 10\%$

Газ, $\rho_\phi$ (ppm)	Пары линий	КДП ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ )	ДФ ( $\Delta\beta$ )	МОК, ppm		[5]
				$\delta_{\text{фл}} = 0,01 \div 0,05$		
				$\delta_{\text{сис}} = 0,01$	$\delta_{\text{сис}} = 0,03$	
$\text{H}_2\text{O}$ ( $1,9 \cdot 10^4$ )	10P(40)	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-0,012	120–400	180–550	
	10P(38)					
	10P(40)					
	10P(34)					
	10P(40)					
	10P(32)					
	10P(40)					
	10P(30)					
	10R(20)	$6,6 \cdot 10^{-4}$	-0,005	280–970	340–1250	165
	10R(18)					
$\text{CO}_2$ (330)	2× 9P(36)	0,009	0,036	25–90	390–470	
	9P(30)					
	2× 9P(36)					
	9P(38)					
	2× 9P(36)					
	9P(32)					
	2× 9P(36)					
	9P(26)					
	2× 9P(36)	0,7	-0,18	0,41–1,60	3,1–5,0	
	9P(24)					
	8–7P(20)					
$\text{NO}$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )	2× 10P(24)	2,5	0,40	0,11–0,44	0,73–1,16	0,041
	10P(26)					
	2× 10P(24)					
$\text{O}_3$ (0,03)	10P(14)	11,3	0,022	0,015–0,06	0,019–0,08	0,005
	9P(24)					
	9P(14)					
	9P(22)					
	9P(12)					
	9P(24)					
	9P(12)					
	9P(22)					
$\text{NH}_3$ ( $5 \cdot 10^{-4}$ )	9P(14)	78	-0,011	0,002–0,007	0,003–0,009	0,001
	9P(24)					
	9P(14)					
	9P(26)					
	9P(30)					
	9R(26)					
	9R(30)					
	9R(32)					
$\text{CH}_4$ (1,7)	10–9P(15)+9R(16)	3,7	0,0003	0,03–0,045	0,04–0,055	
	10–9P(15)+9R(14)					
	10–9P(17)+9R(30)					
	10–9P(19)+9R(22)					
	10–9P(17)+9R(30)					
	10–9P(21)+9R(10)					
	10–9P(17)+9R(30)					
	10–9P(22)+9R(34)					
	11–10P(18)+9R(28)	3,1	0,0011	0,045–0,06	0,05–0,065	
	11–10P(21)+9P(6)					
	11–10P(18)+9R(28)					
	12–11P(19)+9R(32)					
	11–10P(18)+9R(28)					
	10–9P(21)+9R(10)					
	11–10P(18)+9R(28)					
	11–10P(21)+9R(24)					



Газ, $\rho_{\phi}$ (ppm)	Пары линий	КДП ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ )	ДФ ( $\Delta\beta$ )	МОК, ppm		[5]
				$\delta_{\text{фл}} = 0,01 \pm 0,05$		
				$\delta_{\text{сис}} = 0,01$	$\delta_{\text{сис}} = 0,03$	
$\text{NO}_2$ ( $2,3 \cdot 10^{-5}$ )	10-9P(19)+9R(34)	3,5	0,042			
	10-9P(19)+9R(8)					
	10-9P(19)+9R(34)					
	10-9P(19)+9R(14)	3,4	0,003			
	10-9P(19)+9R(34)					
	10-9P(19)+9R(12)	3,5	0,007			
	10-9P(19)+9R(34)					
	10-9P(22)+9R(32)		0,013	0,04-0,06	0,055-0,09	
	10-9P(19)+9R(34)	3,6	-0,09			
	10-9P(21)+9R(22)					
	10-9P(19)+9R(20)					
11-10P(19)+9R(24)	3,2	-0,01				
10-9P(19)+9R(20)						
11-10P(20)+9R(26)	3,0	-0,005				
$\text{C}_2\text{H}_4$ (0,02)	10P(14)	29	0,022			0,002
	10P(12)		0,032			
	10P(14)					
	10P(28)	34				
	10P(14)	33	0,007			
	10P(22)		0,044	0,005-0,020	0,008-0,03	
	10P(14)		0,048			
10P(8)						
10P(14)						
10P(20)		-0,015				
$\text{C}_6\text{H}_6$ (0,005)	10P(14)	31	-0,006			
	10P(18)					
	9P(30)		0,036			
	9P(24)	1,3	-0,03	0,09-0,036	0,20-0,62	0,031
	9P(30)					
	9P(36)					
	9P(30)					
9P(26)		-0,022				
CO (0,15)	2x 9R(30)	24	-0,012			
	9R(28)					
	2x 9R(30)	24	-0,024	0,006-0,008	0,007-0,012	
	9R(26)					
	2x 9R(30)	23	-0,022			
	9R(34)					
2x 9R(30)	23	-0,24	0,006-0,013	0,042-0,053		
9R(32)						
2x 9P(24)	23,0	0,14	0,007-0,019	0,030-0,048	0,004	
9P(26)						

Примечание: Отрицательное значение  $\Delta\beta$  означает, что  $\beta(\lambda_{\text{оп}}) < \beta(\lambda_{\text{оф}})$ , см. (5). (При подстановке в (4) необходимо учитывать знак  $\Delta\beta$ ).

Приведенные в табл. 1 результаты позволяют выделить пары, наиболее «устойчивые» к систематической ошибке  $\delta_{\text{сис}}$  (возникающей вследствие отклонения априорно задаваемой величины фона  $\beta$  от ее реального значения во время измерений — см. выше). Так, например, видно, что пара 2x9P(36), 2x9P(30) для обнаружения  $\text{CO}_2$  наиболее «устойчива» к систематической ошибке: при увеличении  $\delta_{\text{сис}}$  от 0,01 до 0,30 МОК на этой паре возрастает лишь в 2 раза, в то время как для остальных 4-х пар МОК увеличивается в 4–10 раз. Это, очевидно, связано с тем, что на этих парах существенный вклад в  $\sigma_{\Delta\beta}$  дает член  $\delta_{\text{сис}} |\Delta\beta|$  (см. (18)), вследствие большего (чем на других парах) значения  $|\Delta\beta|$ . Слабая зависимость МОК от систематической ошибки в дифференциальной методике наблюдается также для следующих газов:  $\text{CH}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{NO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{O}_3$  — на всех выбранных парах длин волн;  $\text{NH}_3$  — на всех парах, кроме [9R (30), 9R (24)]; CO — на парах длин волн 2x[9R (30), 9R (28)]; 2x[9R (30), 9R (26)]; 2x[9R (30), 9R (34)], т. е. фактически для всех анализируемых газов на большинстве выбранных пар.

Для таких газов, как NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и нескольких пар длин волн для СО наблюдается также слабая зависимость МОК от случайной погрешности δ<sub>фл</sub> (см. выше). Увеличение δ<sub>фл</sub> от 0,01 до 0,05 приводит к возрастанию МОК этих газов на 30÷50%, тогда как для остальных газов МОК увеличивается в 3 и более раз. Такая относительно слабая зависимость от δ<sub>фл</sub> объясняется, очевидно, более низким (чем на других парах) общим уровнем фона  $\sqrt{\beta_{\text{off}}^2 + \beta_{\text{on}}^2}$  (см. (16)).

Несколько иная картина наблюдается для одноволнового трассового газоанализатора – табл. 2 (см. (20)). (Расчеты приведены для тех же условий:  $L = 2$  км,  $R_0 = 10\%$ ,  $\sigma_y = 0,01$ , и при тех же фоновых концентрациях газов  $\rho_j^{\text{ф}}$ , что и в дифференциальной методике). Если при малой систематической ошибке δ<sub>сис</sub> = 0,01 полученные МОК практически не отличаются от МОК, рассчитанных для метода дифференциального поглощения, то при задании δ<sub>сис</sub> = 0,3 минимально обнаруживаемые одноволновым методом концентрации исследуемых газов возрастают в среднем в 12÷15 раз. Лишь для NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и на 2×9R (30) для СО наблюдается более слабое увеличение МОК. Это объясняется также на основании формулы (18), а именно тем, что в дифференциальной методике основной вклад систематической ошибки в σ<sub>Δβ</sub> задается множителем  $|\Delta\bar{\beta}|$ , как правило, малым по сравнению со средним фоном  $\sqrt{\beta_{\text{off}}^2 + \beta_{\text{on}}^2}$ , который отвечает в основном за вклад в σ<sub>Δβ</sub> случайной ошибки; в одноволновой же методике вклад систематической ошибки в σ<sub>β</sub> пропорционален  $\bar{\beta}$  (см. (22)), и поэтому более существенным образом сказывается на величине σ<sub>β</sub>, а следовательно, и на МОК.

Таблица 2

Результаты выбора оптимальных пар длин волн для одноволновых измерений

Газ	Частоты	КП (см <sup>-1</sup> · атм <sup>-1</sup> )	Фон (β)	МОК, ppm δ <sub>фл</sub> = 0,01±0,05	
				δ <sub>сис</sub> = 0,01	δ <sub>сис</sub> = 0,3
H <sub>2</sub> O	10P(40)	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	0,61	140–340	1700–2000
	10R(20)	6,6 · 10 <sup>-4</sup>	0,66	330–820	4100–4800
CO <sub>2</sub>	2×9P(36)	9,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,00	30–85	410–500
	2×9P(20)	4,0 · 10 <sup>-3</sup>	0,41	42–85	
NO	2×10P(24)	2,5	1,31	0,14–0,41	2,1–2,5
O <sub>3</sub>	9P(8)	12,5	0,60		
	9P(14)	12,0	0,66	0,018–0,045	0,21–0,27
	9P(12)	11,5	0,64		
NH <sub>3</sub>	9R(30)	78	0,58	0,003–0,007	0,03–0,035
NO <sub>2</sub>	10–9P(19)+9R(34)		0,20		
	10–9P(17)+9R(18)	3,8	0,13	0,035–0,054	0,15–0,17
	10–9P(19)+9R(20)		0,13		
	11–10P(21)+9R(34)	2,0	0,12		
	11–10P(21)+9R(32)	2,4	0,13	0,05–0,08	0,24–0,27
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10P(14)	35	0,70	0,006–0,16	0,08–0,094
	11–10P(18)+9R(28)	3,1	0,11	0,044–0,52	0,15–0,18
CH <sub>4</sub>	10–9P(21)+9R(24)	2,5	0,19		
	10–9P(21)+9R(6)	2,0	0,16	0,06–0,08	0,31–0,36
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9P(30)	1,7	0,62	0,12–0,29	1,47–1,72
	9P(28)	1,1	0,88	0,25–0,60	3,1–3,4
CO	2×9R(30)	24	0,13	0,006–0,007	0,022–0,026
	2×9P(24)	23	0,51	0,008–0,018	0,090–0,104

Таким образом, результаты моделирования МОК для одноволновой методики также позволяют указать наиболее эффективные длины волн для количественного анализа многокомпонентных смесей в условиях перекрытия полос (линий) поглощения анализируемых и мешающих газов. Однако, достаточно точное определение концентраций газов при этом возможно лишь из решения обратной задачи по данным многоволнового зондирования.

#### Лазерный газоанализатор ТРАЛ-4

Трассовый газоанализатор дифференциального поглощения ТРАЛ-4 представляет собой лазерный измеритель горизонтальной прозрачности и интегральной по трассе концентрации малых газовых составляющих атмосферы. ТРАЛ-4 является стационарным газоанализатором и предназначен для закрытого помещения. Газоанализатор установлен на 4-м этаже станции высотного зондирования ИОА. Его блок-схема изображена на рис. 3. Трасса газоанализа, на которой стационарно установлены зеркальные

контррефлекторы 6, 8, образована между станцией и гостиницей «Рубин». Расстояние между концами трассы 0,5 км. В случае применения зеркала 6 длина трассы составляет 1, а 6, 7, и 8 — 2 км.

Как видно из рис. 3, в состав газоанализатора входит 3 лазера: He+Ne с дискретными длинами волн 0,63; 1,15; 3,39 мкм, CW/CO-лазер, дискретно перестраиваемый в диапазоне 5,25÷6,42 мкм, и CW/CO<sub>2</sub>-лазер, дискретно перестраиваемый в диапазоне 9,2÷10,86 мкм. Коллиматор 4, 5 увеличивает пучок в 100 раз. Приемный телескоп состоит из двух зеркал: 9 диаметром 0,5 м и плоского 10.

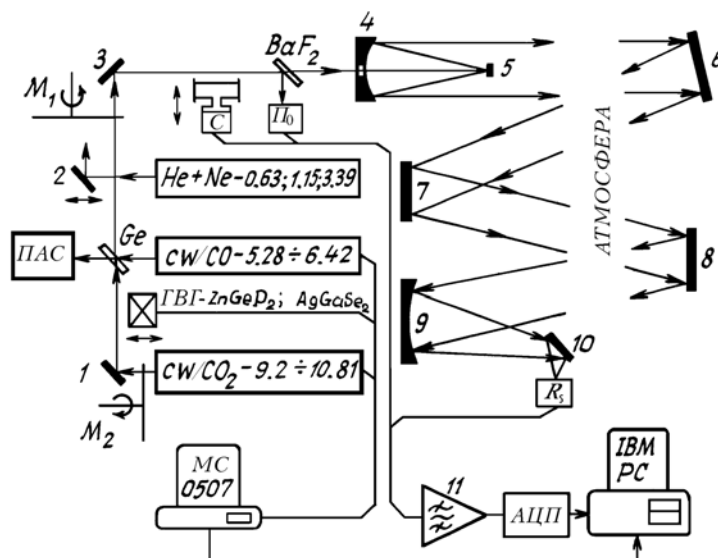


Рис. 3. Блок-схема лазерного газоанализатора ТРАЛ-4

Для контроля длины волны используется панорамный анализатор спектра ПАС, который визуально показывает длину волны излучения, причем  $\lambda_{\text{CO}_2}$  наблюдается в первом порядке, а  $\lambda_{\text{CO}}$  — во втором. Подвижное зеркало 2 позволяет отражать на трассу излучение He+Ne-лазера (на длине волн 0,63 мкм производится юстировка оптической схемы и провешивание трассы).

Для локальных измерений газовых проб и дополнительного контроля длин волн, например по аммиаку, служит спектрофон С. При работе на основных гармониках в качестве приемника  $P_0$  и  $P_1$  используются пироприемники, а при работе на второй гармонике CO<sub>2</sub>-лазера пироприемники заменяются на фотодиоды HgCdTe.

Для расширения списка зондируемых газов (СО и др.) в газоанализатор введен генератор второй гармоники ГВГ с возможной заменой монокристаллов (ZnGeP<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub> и т.п.).

ТРАЛ-4 обладает мощным вычислительным комплексом на базе IBM/PC (286-й процессор, ОЗУ — 1 Мбайт, винчестер — 40 Мбайт), позволяющим вести обработку данных зондирования в реальном масштабе времени.

Сигналы со спектрофона, с опорного и сигнального приемников ( $P_0$ ,  $P_1$  усиливаются селективными усилителями 11 типа 237 с погрешностью  $\pm (6 + 2 \frac{U_k}{U} - 1)\%$  детектируются и интегрируются.

Максимальное выходное постоянное напряжение 1 В. Напряжение с выходов усилителей оцифровывается нестандартным аналогоцифровым преобразователем (12 разрядов, 16 каналов; частота преобразования 20 кГц на канал) и поступает на интерфейс ЭВМ. Результаты вычисления записываются на жесткий или гибкий диск и могут быть выведены в виде таблиц или временных ходов на экран дисплея или печатающее устройство. На рис. 3 изображено два модулятора: М1 — модуляция излучения всех 3-х лазеров, и М2 — модуляция излучения CW/CO<sub>2</sub>-лазера, в случае использования генератора второй гармоники.

Для управления перестройкой СО- и СО<sub>2</sub>-лазеров и автоматической подстройкой кристалла ГВГ на угол синхронизма в комплекс введен компьютер ДВК-3, установленный в непосредственной близости к газоанализатору. При работе на трассе оператор одной клавишей запускает программу перестройки (контролирует правильность выбора длин волн по ПАС), после перестройки лазера с одной линии на другую, например с  $\lambda_{\text{on}}$  на  $\lambda_{\text{off}}$ , запускается программа оцифровки и обработки.

### Результаты натуральных измерений

Измерения на газоанализаторе ТРАЛ-4 по программе SATOR проводились в г. Томске в производственной зоне Академгородка в июне — июле и октябре — ноябре 1991 года. Оптическая трасса проходила на высоте 10 — 12 м между станцией высотного зондирования и гостиницей «Рубин».

В период летних измерений общая длина трассы составляла 2 км, в период осенних — 1 км. Измерялась концентрация озона  $O_3$ , водяного пара  $H_2O$ , аммиака  $NH_3$ , этилена  $C_2H_4$ , углекислого газа  $CO_2$  на различных парах «on» и «off» линий излучения  $CO_2$ -лазера. Соответственно:

$O_3$	— 9P28; — 9P24;	9P14 — 9P24;
	9P12 — 9P24;	9P08 — 9P24;
$H_2O$	— 10R20—10R16;	10P40—10P38;
$NH_3$	— 10R08 — 10R12;	10P32—10P30;
	9R30 — 9R28;	10R06—10R04;
$C_2H_4$	— 10P14 — 10P28;	10P14 — 10P22;
	10P14 — 10P18;	10P14 — 10P12;
$CO_2$	— 9P20 — 9P36;	9P16 — 9P36;

Рис. 4, а на примере  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  и  $O_3$  показывает удовлетворительное совпадение значений вычисленных концентраций при измерениях на различных парах линий. Но в то же время для водяного пара и аммиака на различных парах линий наблюдается заметное отличие в абсолютных значениях измеренных концентраций (см. рис. 4, б). Это отличие, по-видимому, объясняется влиянием поглощения излучения  $CO_2$ -лазера сторонними газами, чьи линии поглощения накладываются на линию поглощения исследуемого газа.

Вычисление концентраций исследуемых газов в эксперименте проводилось двумя способами: без учета поглощения сторонними газами на выбранной паре линий (сплошные линии, рис. 5) и с учетом коэффициента дифференциального поглощения  $\Delta\delta$  (штриховые) другими газами на линии и вне линии поглощения исследуемого газа (см. (9), (10)).

Однако, как видно из рис. 5 на примере озона, учет коэффициента в предположении фоновых концентраций сторонних газов не вносит заметных корректив во временной концентрационный ход, а его вклад в абсолютные значения концентраций не превышает 5–7%.

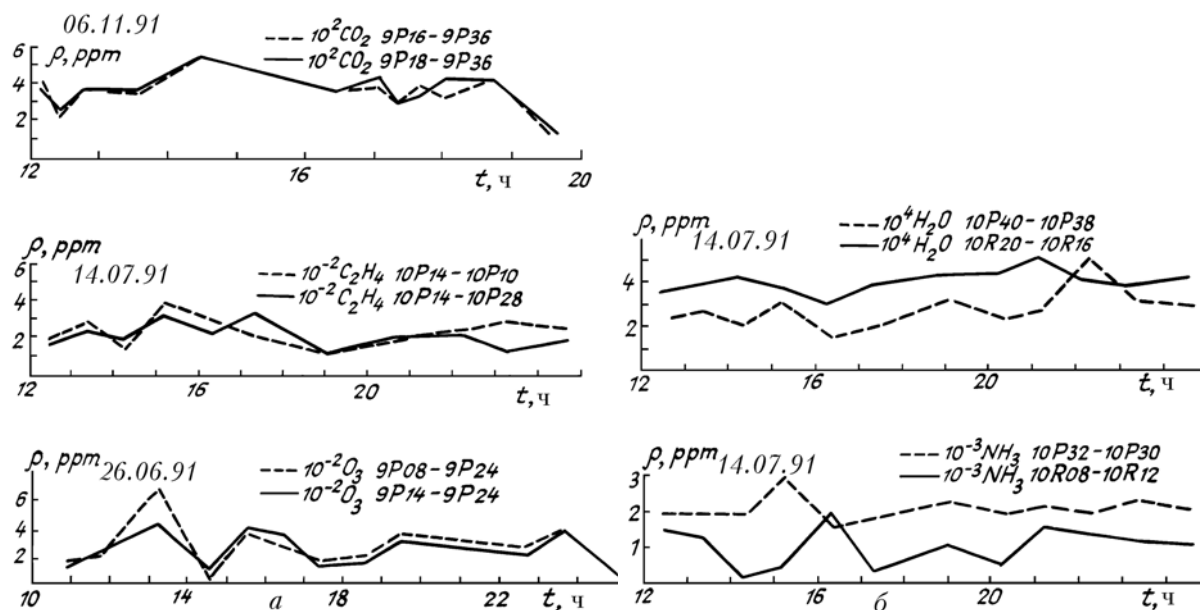


Рис. 4. Концентрации газовых компонентов, измеренные на разных парах линий «on» и «off»: а — углекислый газ, этилен, озон; б — водяной пар, аммиак

Таким образом, ситуации, наблюдаемые на рис. 4, б, вероятно, обуславливаются либо значительными отклонениями концентраций сторонних газов от фоновых значений, либо наличием на трассе зондирования неучтенных газов, селективно поглощающих зондирующее излучение.

На рис. 6 для сравнения представлены концентрации озона, измеренные одновременно двумя независимыми способами: лазерным газоанализатором (сплошные линии) и хемилюминесцентным газоанализатором озона типа 3.02П (штриховые), в рамках общенститутского экологического эксперимента по программе SATOR. Как видно из рис. 6, измеренные концентрации могут быть достаточно близки по абсолютным значениям, но могут также отклоняться как в сторону завышения, так и занижения. При этом временной ход кривых концентрации может не совпадать.

Возникающие различия, по-видимому, объясняются, во-первых, сильной неоднородностью подстилающей поверхности трассы лазерного газоанализа (деревья, научные и производственные корпуса), во-вторых, изменчивостью газового состава (влияющего на концентрацию озона), обусловленной загрязнением вентиляционными выбросами расположенного вблизи трассы производственного корпуса. Таким

образом, хемиллюминесцентный газоанализатор, установленный на одном конце трассы на уровне второго этажа, измеряющий в одной точке, не может адекватно отражать ситуацию на оптической трассе, проходящей на высоте 12 м. К тому же измерения озона хемиллюминесцентным способом ведутся практически непрерывно и усредняются по большому числу точек, а данные лазерного газоанализа (по методическим причинам) по одной—двум точкам в час. При этом необходимо заметить, что концентрации озона могут претерпевать сильные флуктуации (100—200%) за сравнительно короткие временные интервалы, что вызвано, по-видимому, совокупным действием различных процессов: фотохимия, ветровой и турбулентный перенос, присутствие автотранспорта и неконтролируемых выбросов производственных цехов. Явление быстрого изменения концентрации озона неоднократно регистрировалось хемиллюминесцентным способом и были проверены лазерным газоанализатором: при увеличении частоты повторения измерений (до 3—4 раз в час) кривая временного хода концентрации озона становилась более изрезанной (см., например, рис. 7, в, штриховая кривая). Диапазон концентраций  $O_3$  в летний период изменялся от 5 до 80 ppb в отдельных случаях. Средние концентрации составляли 30±40 ppb. Ночью концентрации озона заметно понижались, хотя в отдельных случаях, по-видимому, из-за особенностей ветровых и турбулентных переносов от вероятных антропогенных источников, ночные концентрации существенно превышали дневной уровень.

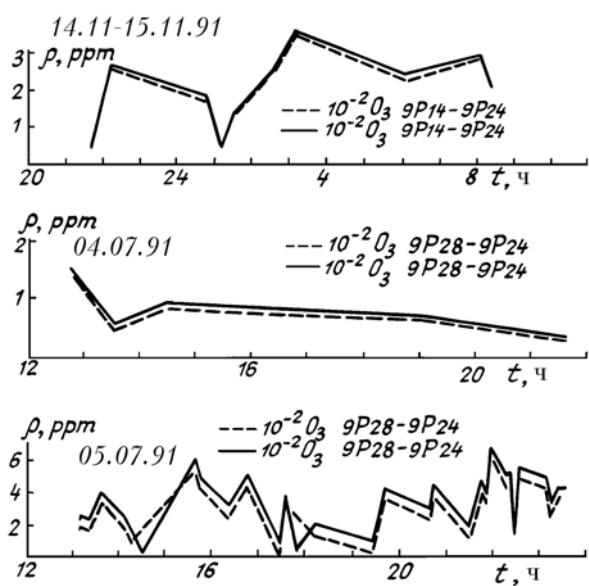


Рис. 5. Концентрации озона, вычисленные без учета (сплошные кривые) и с учетом (штриховые) коэффициентов поглощения «мешающих» газов

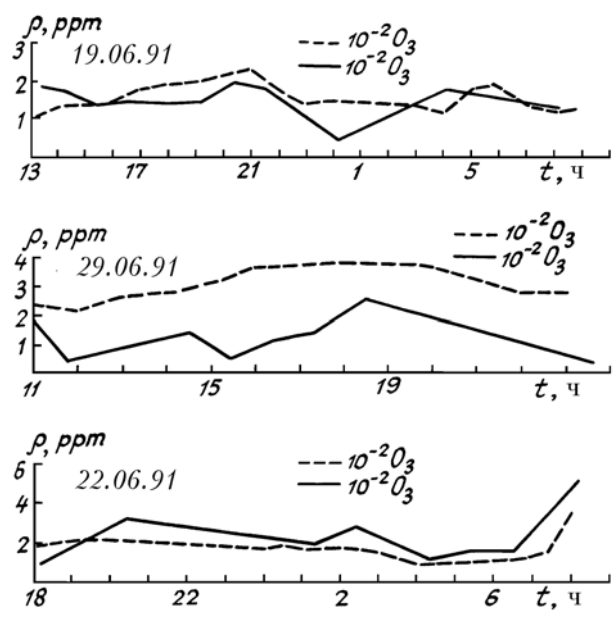


Рис. 6. Сравнение концентраций озона, измеренных одновременно лазерным (сплошные кривые) и хемиллюминесцентным (штриховые) газоанализаторами

На рис. 7 приведен временной ход концентрации  $O_3$  и  $CO_2$ , зафиксированный в разные дни, в различных атмосферных ситуациях. Из рисунка видно, что в различных ситуациях ход кривых может быть практически нейтральным, а может очень сильно флуктуировать.

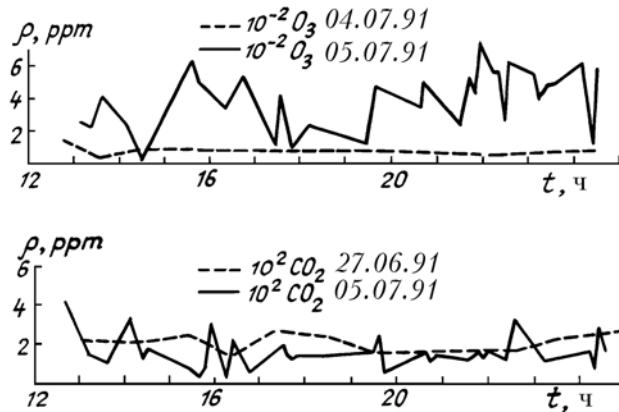


Рис. 7. Примеры различного поведения концентрационных временных ходов: практически нейтральный (штриховая) и сильно флуктуирующий (сплошная линия)

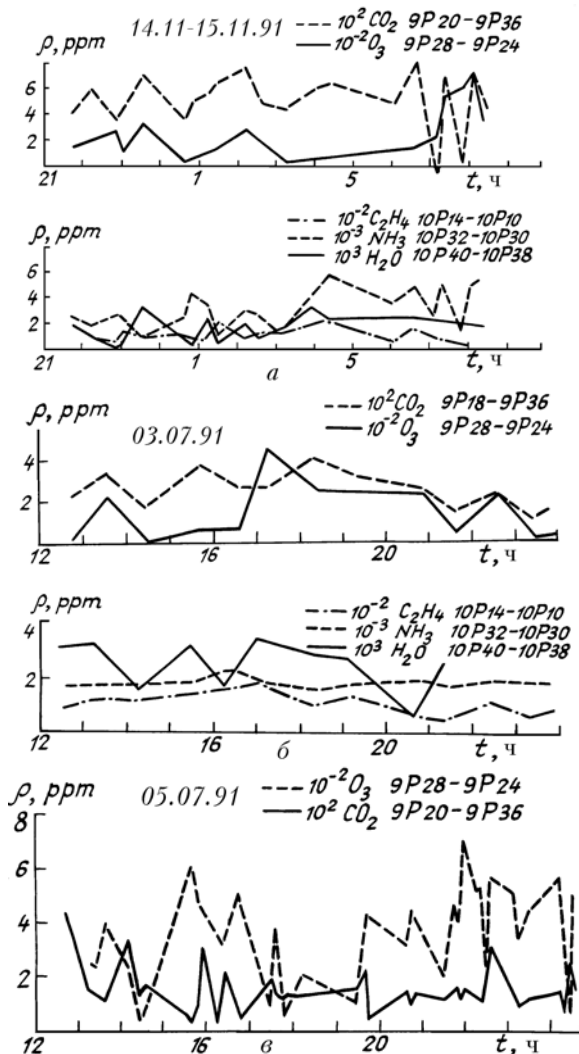


Рис. 8. Положительная корреляция между изменениями концентраций озона и углекислого газа

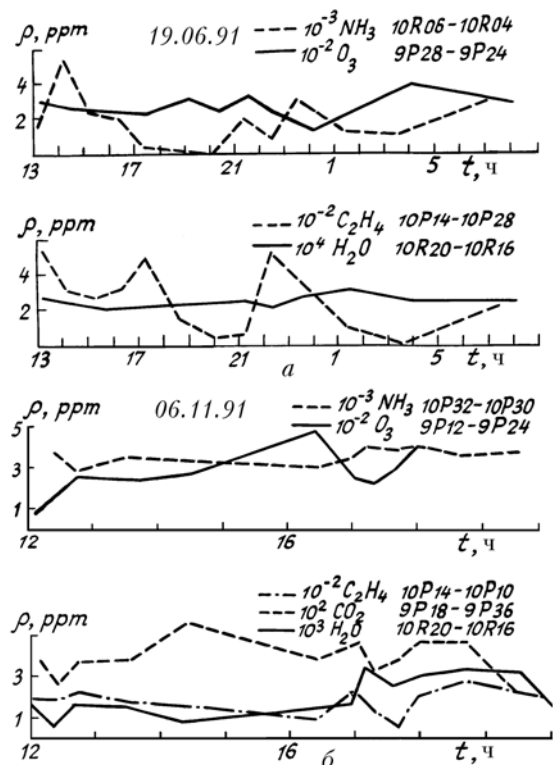


Рис. 9. Отрицательная корреляция между изменениями концентрации озона и аммиака

В табл. 3 приведены диапазоны концентрации озона, двуокиси углерода, аммиака, паров воды, этилена, зарегистрированные в июне — июле и октябре — ноябре 1991 года.

Исследуемый газ	Лето	Осень
Озон	5 ÷ 80 ppb	5 ÷ 40 ppb
Водяной пар	3000 ÷ 40000 ppm	3000 ÷ 30000 ppm
Аммиак	1 ÷ 6 ppb	1 ÷ 5 ppb
Двуокись углерода	100 ÷ 700 ppm	100 ÷ 600 ppm
Этилен	20 ÷ 40 ppb	10 ÷ 40 ppb

В процессе обработки накопленных данных и анализа вычисленных концентраций детектируемых газов была обнаружена положительная корреляция между озоном и углекислым газом и отрицательная — между озоном и аммиаком. Положительная корреляция между изменениями содержания озона и двуокиси углерода (см. рис. 8, а, б, в) обусловлена, по-видимому, стоком оксида углерода в реакции с гидроксидом ОН с образованием CO<sub>2</sub> [8]:



Как видно, эта реакция приводит к уменьшению концентрации ОН, который входит в число основных разрушителей озона в тропосфере.

Одной из возможных причин отрицательной корреляции между изменениями концентраций O<sub>3</sub> и NH<sub>3</sub> (см. рис. 9, а, б) является процесс разрушения аммиака и, в частности, его реакция с H<sub>2</sub>O в отличие от(23), ведущая к образованию гидроксила ОН [32], разрушающего озон:



Авторы выражают признательность инженерам О.В. Лагно и М.В. Гришаеву за помощь в подготовке и проведении эксперимента; научному сотруднику Г.Н. Толмачеву — за любезно предоставленные данные хемилюминесцентного газоанализа и участие в обсуждении экспериментальных результатов.

1. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 192 с.
2. Гиргждис А. С. Мониторинг фонового загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеониздат, 1986. Вып. 3. С. 116–120.
3. Hasenclever R. Uber die Beschadigung der vegetation durch saure gase. Berlin: Springer-Verlag. 1978. 120 s.
4. Mittler S. // Toxicity of osone: I Acute toxicity. Ind. Med. Burg. 1956. P. 301–306.
5. Frank N.R., Amdur M.O. // Appl. Phys. 1962. V. 17. P. 252–258.
6. Heck W.W., Teylor O.C., Adams R. et al. // Air Poll. Contr. Assoc. 1982. V. 32. № 4. P. 353–361.
7. Logan J.A., Pratter M.J., Wolfsy S.C., Mc Elroy. // Trans. Roy. Soc. 1978. № 290. P. 187–294.
8. Атмосфера. Справочник. Л.: Гидрометеониздат, 1991. 510 с.
9. Fishman J., Solomon S., Crutzen P. Observation and theoretical evidence in support of significant in situ photochemical source of tropospheric ozone. // Tellus. 1979. V. 31. P. 432–446.
10. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 186 с.
11. Межерис Р. М. Лазерное дистанционное зондирование. М.: Мир, 1987. 550 с.
12. Козубовский В. Р., Перчи З. И., Романко Г. Д. // Квантовая электроника. 1980. Т. 18. № 5. С. 86–107.
13. Grat W. Laser remote sensing techniques in laser monitoring of the atmosphere (E.D. Hinkley etc.). Berlin: Springer-Verlag, 1987. 645 p.
14. Костко О. К., Портасов В. С. и др. Применение лазеров для определения состава атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 345 с.
15. Белобородов В. А., Решетников А. И. Приборы дистанционного контроля загрязнения окружающей среды газами. (Обзор). Обнинск. ВНИИГМИ-МЦД. 1987. Вып. 3. 60 с.
16. Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A. et al. // Appl. Opt. 1987. V. 26. № 19. P. 4058–4097.
17. Husson N. et al // Ann. Geoph. 1986. № 4. P. 185.
18. Андреев Ю. М., Гейко П. П., Зуев В. В. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 2. С. 51–56.
19. Андреев Ю. М., Гейко П. П., Грибенюков А. И. и др. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 3. С. 20–26.
20. Зуев В. В., Романовский О. А. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1. № 12. С. 29–32.
21. Левин Б. Р. Теоретические основы статистической радиотехники. Кн. 2. М.: Наука, 1975. 392 с.
22. Катаев М. Ю., Мицель А. А., Тарасова С. Р. // Оптика атмосферы. 1990. Т. 3. № 8. С. 832–841.

23. Андреев Ю.М., Зуев В.В., Романовский О.А. //Известия вузов МВ и ССО СССР. Сер. Физика. 1988. № 4058-В88. 32 с.
24. Лазерный контроль атмосферы. /Под ред. Е.Д. Хинкли. М.: Мир, 1976. 416 с.
25. Мицель А.А., Пономарев Ю.Н. Оптические модели молекулярной атмосферы. Новосибирск: Наука, 1988. 128 с.
26. Креков Г.М., Рахимов Р.Ф. Оптические модели атмосферного аэрозоля. Томск: ТФ СО АН СССР, 1986. 102 с.
27. Арефьев В.Н. //Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 3. С. 631–634.
28. Anderson G.P., Clough S.A., Kneizys F.X., Chetwynd J.H., Shettle E.P. AFGL-TR-86-0110. Environmental Research Papers. 1986. № 954.
29. Зуев В.В., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 264 с.
30. Пеннер С.С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. М.: ИЛ, 1963. 415 с.
31. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Контур линии и межмолекулярное взаимодействие. Новосибирск: Наука, 1986. 215 с.
32. Химия. Справочное руководство /Пер. с нем. Л.: Химия, 1975. 575 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,  
Томск

Поступила в редакцию  
26 марта 1992 г.

S.L. Bondarenko, S.I. Dolgii, V.V. Zuev, M.Yu. Kataev, A.A. Mitsel, O.A. Pelymskii, I.V. Ptashnik, K.M. Firsov, S.F. Shubin. **Laser Multicomponent Gas Analysis of the Ground Atmospheric Layer.**

Some results of theoretical calculations of optimal wavelengths for detecting trace gases in the ground atmospheric layer are presented. Results of experimental study of the atmospheric composition over the production zone of Tomsk Akademgorodok obtained during the complex experiment SATOR-91 are discussed. Correlations between temporal behaviors of the ozone and CO<sub>2</sub>, as well as between the ozone and ammonia have been revealed.