



**УДК 504.064.3 : 574**

**А.Я. АНИКЕЕВ**, научный сотрудник, **В.Н. РЯБЫХ**, научный сотрудник

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

**Е.В. МАНТУЛА**, студентка

Харьковский национальный университет радиоэлектроники (ХНУРЭ)

**А.А. ХАРЬКОВСКАЯ**, к.ф.-м.н., проректор

Харьковский гуманитарно-педагогический институт

**В.И. ЯРЦЕВ**, старший научный сотрудник

Харьковский институт голографии АН прикладной радиоэлектроники, г. Харьков

## ИЗМЕРЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ С ПОМОЩЬЮ ЧАСТОТНО-ПЕРЕСТРАИВАЕМОГО CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА

Описана методика измерений содержания загрязняющих веществ в приземной атмосфере лазерными методами. Приведены результаты измерений загрязнения воздуха в центральной части г. Харькова.

**приземная атмосфера, загрязняющие вещества, концентрация, лазерный метод**

Наиболее полно отвечают современным требованиям оперативности получения информации о состоянии атмосферы лазерные методы зондирования атмосферы в реальном времени. Среди множества методов определения содержания загрязняющих примесей в атмосфере заметное место занимает метод дифференциального поглощения лазерного излучения на длинных трассах, обладающий рядом несомненных достоинств, – высокой чувствительностью и возможностью практически непрерывного дистанционного контроля за состоянием атмосферы в интересующем районе местности [1].

Целью работы является описание методик, средств и результатов измерений загрязняющих веществ приземной атмосферы г. Харькова.

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Основная идея трассовых измерений методом дифференциального поглощения состоит в том, чтобы исключить из анализа долю сигнала, обусловленную рассеянием зондирующего излучения на неоднородностях среды и нерезонансным поглощением излучения [1, 2]. Практически эта идея реализуется зондированием атмосферы излучением лазера, работающего в режиме

последовательного переключения между двумя линиями излучения, на которых эффект резонансного поглощения загрязняющей примеси существенно различается. Тогда усредненная по трассе концентрация примеси  $C(L)$  вычисляется по формуле [2]

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

здесь

$$\overline{\Delta\sigma(\Delta\nu_1, L)} = \overline{\sigma(\nu_0, L)} - \overline{\sigma(\nu_1, L)}, \quad (2)$$

где  $\overline{\sigma(\nu_0, L)}$ ,  $\overline{\sigma(\nu_1, L)}$  – сечение резонансного поглощения на частотах  $\nu_0$  и  $\nu_1$  соответственно (черта означает усреднение вдоль трассы);  $L$  – длина трассы;  $P_0(\nu_0)$ ,  $P_0(\nu_1)$  – излучаемая мощность лазера на частотах  $\nu_0$  и  $\nu_1$  соответственно;  $P(\nu_0, L)$ ,  $P(\nu_1, L)$  – регистрируемая мощность лазерного излучения, прошедшего трассу, на частотах  $\nu_0$  и  $\nu_1$  соответственно.

Множитель 2 в знаменателе правой части (1) свидетельствует о том, что эта формула написана для двухпроходной схемы зондирования, а множитель  $\overline{\Delta\sigma(\Delta\nu_1, L)}$  описывает влияние всех примесей с учетом их неоднородного распределения вдоль трассы.

В методе дифференциального поглощения излучения предполагается, что для каждой примеси можно подобрать такую пару частот зондирующего излучения, на которых поглощение излучения существенно различается, а влияние других примесей незначительно (в принципе отсутствует). Для такой пары частот зондирующего излучения неизвестная величина  $\Delta(\Delta\nu, L) \approx \Delta\sigma$ , где  $\Delta\sigma$  – дифференциальное сечение поглощения примеси на этих частотах, которое может быть измерено в лабораторных условиях.

Однако в реальных условиях практически невозможно найти линию излучения лазера, на которой поглощение данной примеси является определяющим. В частности, для линии поглощения этилена ( $C_2H_4$ ) на линии излучения  $CO_2$ -лазера 10P14 существует сравнимое поглощение молекулы  $C_2HCl_3$  (табл. 1), поэтому приходится расширить анализ и включить в него измерение концентраций газов со сравнимыми сечениями поглощения.

**Таблица 1 – Сечение поглощения ( $\sigma \cdot 10^{18}$ ) примесных газов в атмосфере на частотах излучения  $CO_2$ -лазера**

Линия излучения	$C_2H_4$	$C_2H_3Cl$	$C_2HCl_3$	$C_2Cl_4$	$NH_3$	$CF_2Cl_2$
10P14	1,180	0,066	0,230	0,085	0,030	0
10P20	0,066	0,085	0,470	0,037	0	0,010
10P22	0,050	0,330	0,390	0,450	0	0,020
10P32	0,041	0,056	0,360	0,071	0,580	1,320
10P34	0,064	0,070	0,290	0,170	0,570	1,720
10P36	0,054	0,115	0,230	0	0,290	1,850

Несмотря на кажущееся усложнение расчета результатов измерений, это дает возможность (из-за довольно простого математического аппарата обработки результатов измерений) получить более полную информацию о состоянии атмосферы. В принципе, идеальным результатом является зондирование атмосферы на всех возможных линиях генерации лазера.

**Таблица 2 – Некоторые загрязняющие атмосферу вещества с указанием их диапазонов поглощения в области длин волн излучения  $CO_2$ -лазера**

Излучение $CO_2$ -лазера	Длина волны, мкм/Волновое число, $cm^{-1}$	Средняя интенсивность поглощения, $cm^{-1} \cdot 10^5 Pa^{-1}$	Типичная концентрация, $\cdot 10^{-9}$
Аммиак $NH_3$	(9,1–11,1)/(900–1100)	80	<100
Этилен $C_2H_4$	(9,2–11,1)/(900–1090)		<100
Винил хлорид $C_2H_3Cl$	(9,5–11,1)/(900–1060)		<100
Перхлорэтилен $CCl_4$	(10,6–11,1)/(900–950)		<50
Трихлорэтилен $C_2HCl_3$	(10,4–11,1)/(900–970)		<50
$CO_2$	(9,2–9,4; 9,5–9,8; 10,1–10,3; 10,4–10,9)/(1070–1090; 1030–1060; 980–1000; 920–970)	$3 \cdot 10^{-3}$	$(350–450) \cdot 10^{-6}$
Водяной пар	(8,9–11,1)/(900–1130)	$1 \cdot 10^{-4}$	2–20 %

В данной работе представлены результаты измерений концентраций примесей  $C_2H_4$ ,  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2HCl_3$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $NH_3$ ,  $CF_2Cl_2$  в атмосфере над центральной частью г. Харькова.

В качестве источника когерентного излучения (лазера) выбран  $CO_2$ -лазер, который дает возможность генерировать излучение на 100 дискретных линиях в диапазоне 9–11 мкм, в котором существует резонансное поглощение некоторых вредных примесей (табл. 2).

В случае зондирования атмосферы излучением лазера на различных линиях

$$U_{det1} = AP_1 \exp[-2L(\alpha_0 + \alpha_1)], \quad (3)$$

$$U_{opor1} = BP_1 \quad (4)$$

и, соответственно,

$$U_{det2} = AP_2 \exp[-2L\alpha_0], \quad (5)$$

$$U_{opor2} = BP_2, \quad (6)$$

где  $U_{det 1,2}$  – сигнал, регистрируемый после прохождения трассы измерения, с соответственной длиной волны;  $U_{opor 1,2}$  – сигнал в опорном канале с соответственной длиной волны;  $\alpha_1$  – усредненный вдоль трассы коэффициент резонансного поглощения излучения конкретной примесью на частоте генерации ( $\alpha_1 = n_1 \cdot \sigma_1$ , где  $\sigma_1$  – сечение поглощения лазерного излучения данной молекулой примеси);  $\alpha_0$  – усредненный вдоль трассы коэффициент нерезонансного поглощения; А и В – коэффициенты, учитывающие аппаратные потери в измерительных трактах.

Имеется в виду, что

$$\alpha_0(P_1) \equiv \alpha_0(P_2). \quad (7)$$

Введем безразмерные величины X и Y



$$X = \frac{U_{\text{det1}}}{U_{\text{опор1}}} = \frac{A}{B} \exp[-2L(\alpha_0 + \alpha_1)], \quad (8)$$

$$Y = \frac{U_{\text{det2}}}{U_{\text{опор2}}} = \frac{A}{B} \exp[-2L\alpha_0]. \quad (9)$$

Их отношение равно

$$Z = \frac{X}{Y} = e^{-2L\alpha_1}. \quad (10)$$

Коэффициент поглощения данной примеси на трассе

$$\alpha_1 = -\frac{1}{2L} \ln Z, \quad (11)$$

а усредненное по трассе количество молекул примеси в единице объема

$$n_1 = -\frac{1}{2L\sigma_1} \ln Z. \quad (12)$$

Таким образом, определение средних значений концентраций загрязняющих веществ в период, когда проводится запись на линиях зондирующего лазера, сводится к простому расчету с использованием полученных из записей отношений амплитуд сигнала лазера с учетом мощности излучения лазера на этих линиях. При этом необходимо знать величину сечения поглощения  $\sigma_1$  на частотах излучения  $\text{CO}_2$ -лазера.

### ОПИСАНИЕ АППАРАТУРЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Схема аппаратного комплекса, использовавшегося для трассового зондирования атмосферы, представлена на рис. 1. Выходное излучение частотно-перестраиваемого  $\text{CO}_2$ -лазера (1), имеющего мощность до 40 Вт на интенсивных линиях излучения, после прохождения модулятора-прерывателя (2) расщепляется с помощью плоско-параллельной пластинки из кристаллического  $\text{NaCl}$  (3) на две части. Отраженная часть излучения (5 % интенсивности падающего) регистрируется в опорном канале схемы, состоящем из пироэлектрического детектора (4), усилителя (5) и самописца (6). Часть излучения лазера, прошедшая через делитель, направляется вдоль трассы  $L$  и после отражения от уголкового отражателя (12) возвращается обратно, собирается и направляется в измерительный канал с помощью сферического зеркала (8) с апертурой 400 мм. Измерительный канал подобен опорному каналу и включает в себя пироэлектрический приемник (9),

усилитель (10) и общий с опорным каналом самописец (6). Для повышения чувствительности измерительного канала дополнительно в него включен 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.

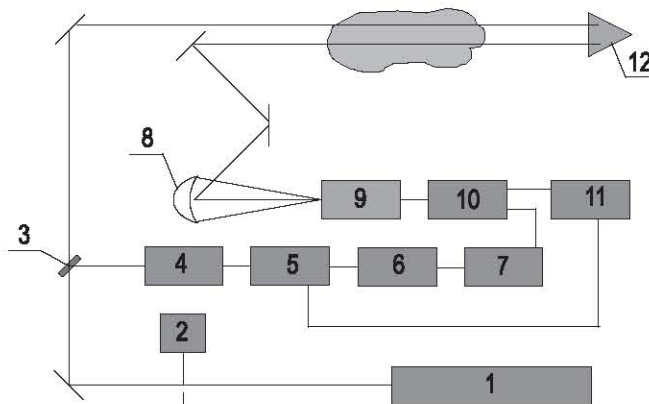


Рисунок 1 – Принципиальная схема для трассового зондирования атмосферы:

- 1 – частотно-перестраиваемый  $\text{CO}_2$ -лазер; 2 – модулятор-прерыватель; 3 – разделитель луча; 4 – пироэлектрический детектор; 5 – усилитель; 6 – потенциометр; 7 – синхронный детектор; 8 – сферическое зеркало; 9 – пироэлектрический приемник; 10 – усилитель; 11 – двухканальный осциллограф; 12 – уголкового отражателя

Процедура измерений заключалась в следующем. В течение некоторого времени ( $\approx 10$  минут) велась запись интенсивности лазерного излучения на линиях, соответствующих линиям поглощения исследуемых примесей (табл. 1), после двукратного прохождения трассы. Затем зондирующий лазер перестраивался на линию сравнения (10P34) и снова осуществлялась подобная запись. Одновременно (в обоих случаях) производилась запись опорного сигнала, т. е. сигнала, пропорционального мощности выходного излучения зондирующего лазера в этих линиях.

Вычисление концентрации исследуемых примесей в атмосферном воздухе по результатам измерений производилось путем решения системы линейных уравнений с использованием формулы (12).

На основании данных, приведенных в табл. 1, и результатов проведенных измерений данную систему уравнений в матричном виде можно представить таким образом

$$M := \begin{pmatrix} 1,18 \cdot 10^{-18} & 0,066 \cdot 10^{-18} & 0,23 \cdot 10^{-18} & 0,085 \cdot 10^{-18} & 0,03 \cdot 10^{-18} & 0 \\ 0,066 \cdot 10^{-18} & 0,085 \cdot 10^{-18} & 0,47 \cdot 10^{-18} & 0,037 \cdot 10^{-18} & 0 & 0,01 \cdot 10^{-18} \\ 0,05 \cdot 10^{-18} & 0,33 \cdot 10^{-18} & 0,39 \cdot 10^{-18} & 0,45 \cdot 10^{-18} & 0 & 0,02 \cdot 10^{-18} \\ 0,041 \cdot 10^{-18} & 0,056 \cdot 10^{-18} & 0,36 \cdot 10^{-18} & 0,071 \cdot 10^{-18} & 0,58 \cdot 10^{-18} & 1,32 \cdot 10^{-18} \\ 0,064 \cdot 10^{-18} & 0,07 \cdot 10^{-18} & 0,29 \cdot 10^{-18} & 0,17 \cdot 10^{-18} & 0,57 \cdot 10^{-18} & 1,72 \cdot 10^{-18} \\ 0,054 \cdot 10^{-18} & 0,115 \cdot 10^{-18} & 0,23 \cdot 10^{-18} & 0 & 0,29 \cdot 10^{-18} & 1,85 \cdot 10^{-18} \end{pmatrix} \times |a_i| \quad (13)$$

Матрица I составлена на основе величин сечений поглощения примесями, матрица II – измеренных коэффициентов поглощения примесей.

Здесь

(время измерения с 15:00 до 16:00).

(время измерения с 10:00 до 11:45);

(время измерения с 13:00 до 14:40);

$$a_i = \begin{pmatrix} 0,09 \cdot 10^{-5} \\ 0,05 \cdot 10^{-5} \\ 0,04 \cdot 10^{-5} \\ 0,005 \cdot 10^{-5} \\ 0,036 \cdot 10^{-5} \\ 0,09 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$a_i = \begin{pmatrix} 0,15 \cdot 10^{-5} \\ 0,10 \cdot 10^{-5} \\ 0,12 \cdot 10^{-5} \\ 0,016 \cdot 10^{-5} \\ 0,06 \cdot 10^{-5} \\ 0,15 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$a_i = \begin{pmatrix} 0,14 \cdot 10^{-5} \\ 0,108 \cdot 10^{-5} \\ 0,115 \cdot 10^{-5} \\ 0,011 \cdot 10^{-5} \\ 0,056 \cdot 10^{-5} \\ 0,13 \cdot 10^{-5} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Измерения проводились в течение одного месяца (июнь 2008 г.) при ясной погоде. Результаты измерений приведены на диаграммах (в зависимости от времени суток), представленных на рис. 2. По вертикальной оси отложены значения объемной концентрации исследуемых примесей (в единицах ppb); по горизонтальной оси – измеряемые примеси.

Из диаграммы видно, что значение концентраций измеряемых примесей в центральной части г. Харькова в среднем такого же порядка, как и значения, полученные в подобных измерениях другими авторами. В частности, концентрации этилена (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) и трихлорэтилена (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>) соответствуют результатам измерений, приведенным в работе [3].

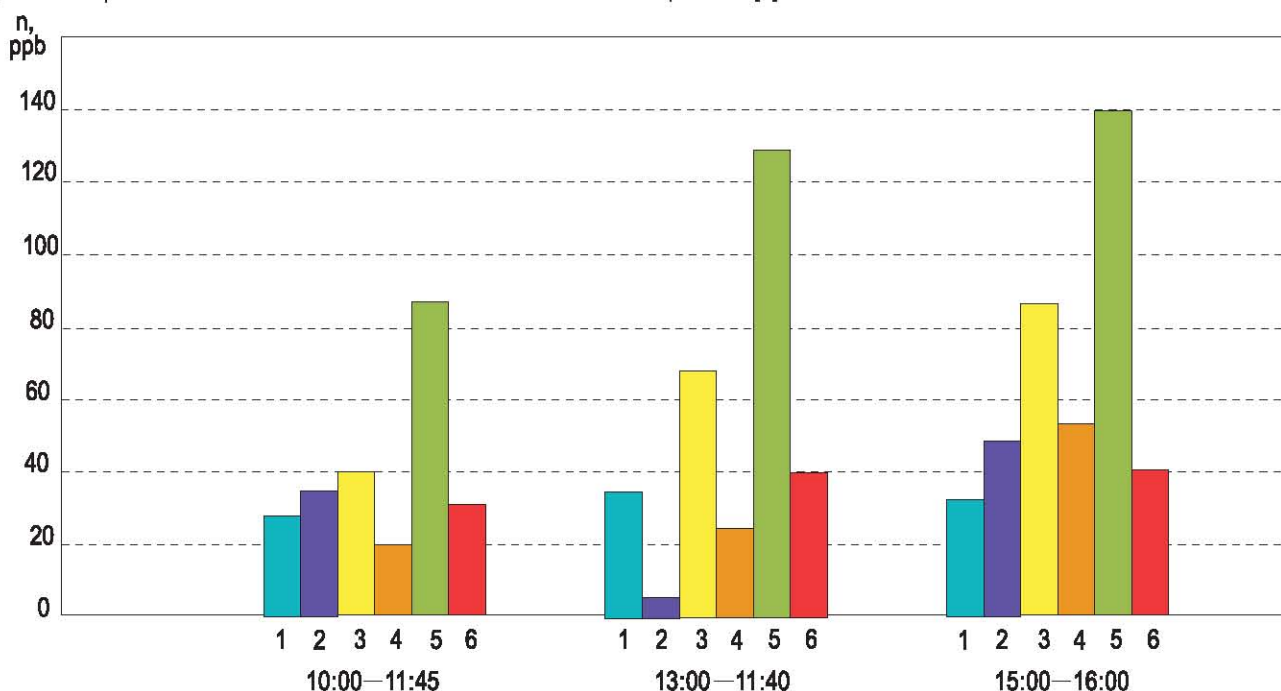


Рисунок 2 – Содержание примесей в атмосфере центральной части г. Харькова:  
1 – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; 2 – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl; 3 – C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>; 4 – CCl<sub>4</sub>; 5 – NH<sub>3</sub>; 6 – CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



## ВЫВОДЫ

Показано, что предлагаемый метод измерения содержания загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы может быть применен для экологического мониторинга воздушного бассейна крупных городов.

Установлено, что проведенные измерения концентраций  $C_2H_4$ ;  $C_2H_3Cl$ ;  $C_2HCl_3$ ;  $CCl_4$ ;  $NH_3$ ;  $CF_2Cl_2$  в атмосферном воздухе центральной части г. Харькова в среднем не выходят за рамки среднесуточных ПДК для этих веществ. Показано, в частности, что концентрации этилена ( $C_2H_4$ ) оказываются на уровне известных по публикациям данных (около 30 ppb) о загрязнении атмосферы больших городов.

Выявлено, что измеренные концентрации трихлорэтилена ( $C_2HCl_3$ ) оказались довольно высокими (около

80 ppb). Следует отметить значительную концентрацию аммиака ( $NH_3$ ), которая возрастает к концу рабочего дня в приземной атмосфере города.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. – М.: Мир, 1987. – 550 с.
2. Харгиан А.Х. Физика атмосферного озона. – Л.: Гидрометеоиздат, 1973. – 290 с.
3. Дослідження мікрохвильових спектрів фреонів. Проведення натурних досліджень забруднення повітря над м. Харків : звіт про НДР (проміжний) / ХНУ ім. В.Н. Каразіна ; кер. Свч В.А., Дюбко С.Ф. – Харків, 2000. – 39 с. – № ГР 0100U003362.

*Поступила в редакцию 05.02.2009*

The technique for measuring pollution content in the ground air by laser methods is described. Results of measurements of air pollution in the central part of Kharkov are given.

Описано методику вимірів вмісту забруднюючих речовин у приземній атмосфері лазерними методами. Наведено результати вимірів забруднення повітря у центральній частині м. Харкова.