

**Исследование газового состава приземной  
атмосферы методом дифференциальной  
оптической абсорбционной спектроскопией в  
УФ области спектра**

**С.С. СМИРНОВ, П.П. ГЕЙКО,  
И.В. САМОХВАЛОВ**

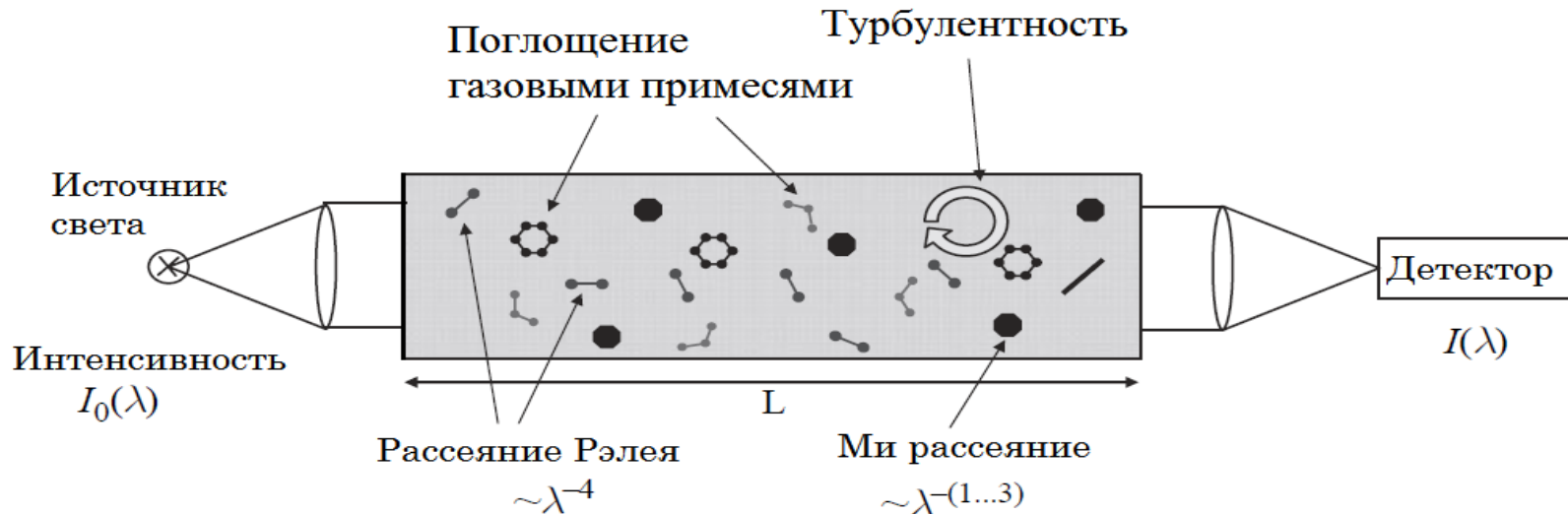
*Национальный исследовательский Томский государственный  
университет, г. Томск*

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО  
РАН, г. Томск*

Томск 2015

# Факторы, определяющие ослабление света в атмосфере

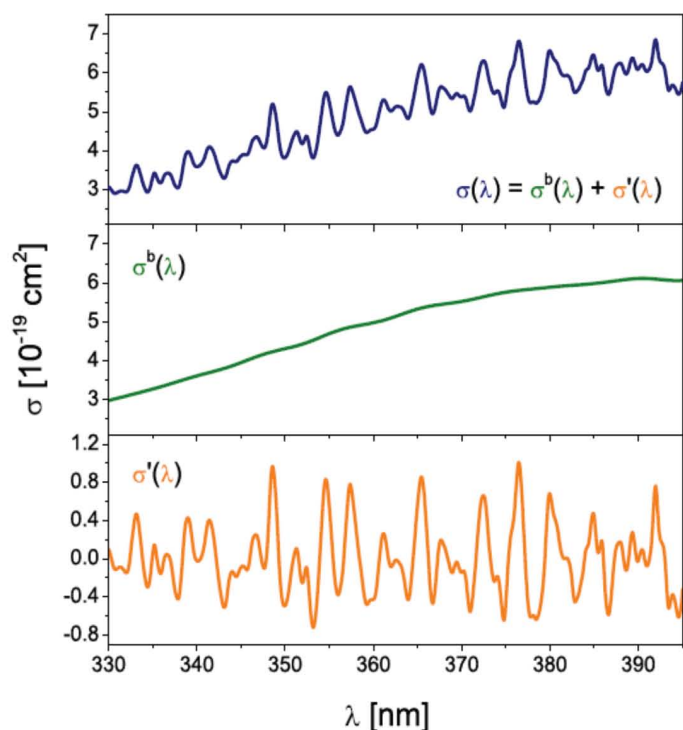
Проходя по открытой атмосферной трассе, оптическое излучение поглощается всеми газовыми компонентами, рассеивается на молекулах воздуха и частицах аэрозоля.



$$I(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-L\left(\sum_{j=1}^J \sigma_j(\lambda)C_j + \sigma_{Mie}(\lambda)C_{Mie} + \sigma_{Ray}(\lambda)C_{Ray}\right)\right\}$$

# Принципы метода ДОАС

Метод ДОАС понимается как метод, основанный на представлении спектра ослабления (сечение ослабления, рис.2) в виде суммы плавной и дифференциальной КОМПОНЕНТ.



○ Сечение  
ослабления

○ Плавно  
меняющуюся  
часть

○ Дифференциаль-  
ная часть

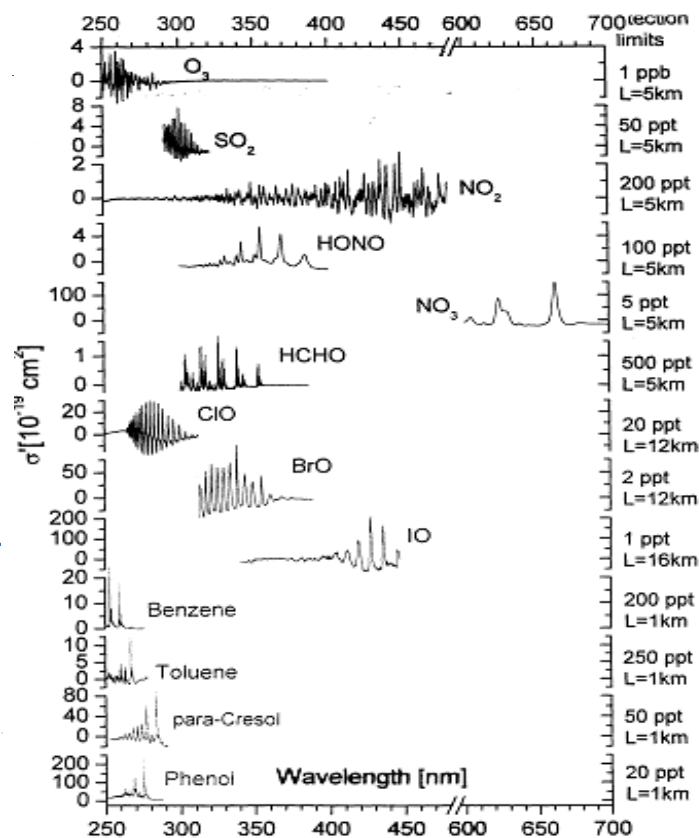


Рис.2 – Спектральная зависимость сечения ослабления(слева) и сечения поглощения(справа).

# Принципы метода ДООС

В методе ДООС предполагается, что спектральные зависимости источника излучения и аппаратуры либо не содержат дифференциальной составляющей, либо она полностью исключается в процессе нормировки.

Нормированный сигнал ДООС анализатора записывается в виде:

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = A(\lambda) \int_{-\infty}^{+\infty} B(\lambda') G(|\lambda' - \lambda|) T_{O_2}(\lambda') \exp\left\{-\sum_i \sigma_i(\lambda') C_i L\right\} d\lambda'$$

$$\text{где } B(\lambda') = \exp\left\{-L \sum_i \sigma_{i0}(\lambda') C_i + \varepsilon_R(\lambda') + \varepsilon_M(\lambda')\right\}$$

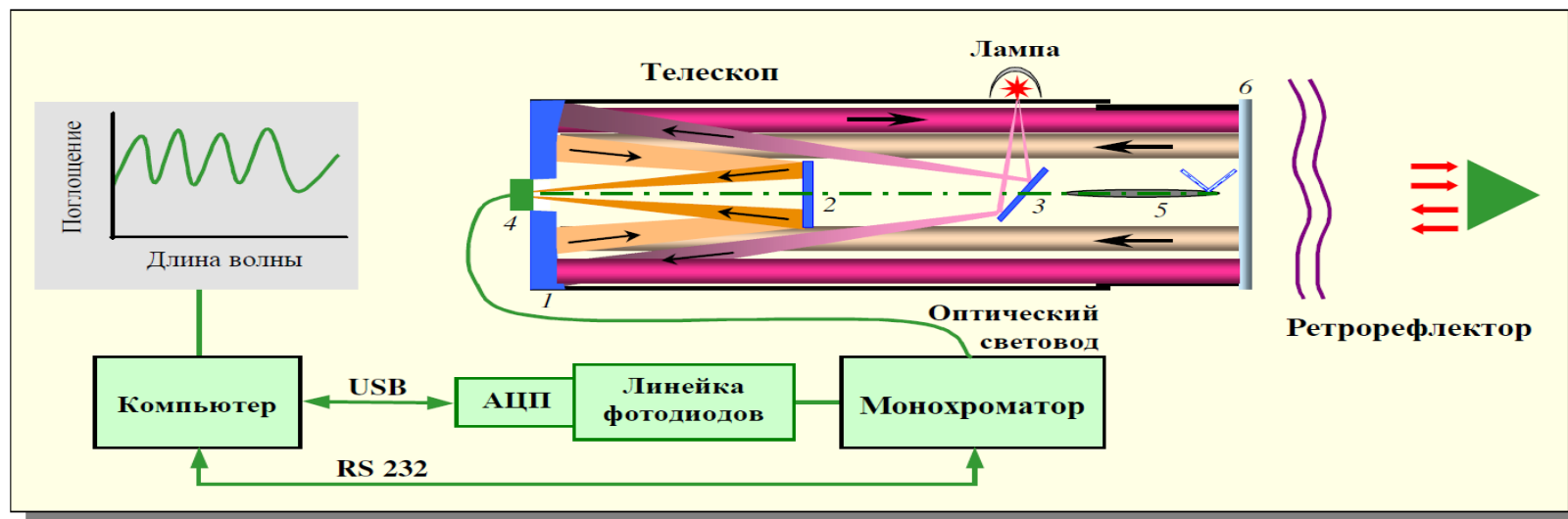
$A(\lambda)$  – спектральная чувствительность детектора;

$B(\lambda')$  – плавная меняющееся часть оптического сигнала на входе в спектрометр;

$T_{O_2}(\lambda') = \exp\left\{-\sigma_{O_2}(\lambda') C_{O_2} L\right\}$  - спектральный коэффициент пропускания кислорода;

$$S_k = \ln I_k = -L \sum_{i=1}^m C_i \sigma_i(\lambda_k) + \sum_{j=0}^l a_j \lambda_k^j$$

# Система ДОАС



1 – главное сферическое зеркало  
2 – круглое плоское (вторичное) зеркало  
3 – плоское поворотное зеркало

4 – узел юстировки входного окна ОВС  
5 – затвор с дополнительным ретрорефлектором  
6 – защитное стекло

Рис. 3 - Принцип действия газоанализатора.

Спектрометр - для регистрации спектрального распределения интенсивностей.

Ретрорефлектор (углоковый отражатель) - для отражения света с дальнего конца трассы.

Ультрафиолетовый источник света прожекторного типа - дуговая ксеноновая лампа с источником питания.

Коаксиальный телескоп, одновременно исполняющий роль прожектора и приемника излучения.

# Общая характеристика результатов измерений

Измерения проводились в среднем ультрафиолете (202 – 335 нм), что позволяло проводить параллельные синхронные измерения для ряда газовых примесей в атмосфере, таких как озон, окислы азота, диоксид серы, бензол, толуол и др.

Табл.1. Средние дневные концентрации некоторых газов (ppb).

| Газ<br>Месяц   | Диоксид азота (NO <sub>2</sub> ) | Озон (O <sub>3</sub> ) | Бензальдегид (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O) | Этилбензол (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) | Диоксид серы (SO <sub>2</sub> ) | Этиламин (C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N) | Толуол (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) | Бензол (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) |
|----------------|----------------------------------|------------------------|--|--|---------------------------------|--|---|---|
| Январь         | 1,7                              | 13,6                   | 0,4  | 18,8   | 0,5                             | 8,8  | 12,2                                    | 4,59                                    |
| Февраль        | 0,9                              | 19,1                   | 0,6  | <b>23,5</b>                                  | 0,3                             | 13,9                                       | 10,6                                    | 6,74                                    |
| Март           | 4,71                             | 10,2                   | 0,47   | 12,3   | 0,13                            | 4,9  | 8,11                                    | 6,16                                    |
| Апрель         | 4,62                             | 17,2                   | 0,44   | 18,9   | 0,46                            | 5,7  | 7,5                                     | 1,89                                    |
| Май            | 5,36                             | 21,3                   | 0,51   | 16,8   | 0,61                            | 9,3  | 9,35                                    | 3,71                                    |
| Июнь           | 3,8                              | <b>23,4</b>            | 0,71   | 19,25  | 0,4                             | <b>14,6</b>                                | 10,9                                    | 5,91                                    |
| За весь период | 3,51                             | <b>17,5</b>            | 0,52   | <b>18,25</b>                                 | 0,4                             | <b>9,53</b>                                | 9,77                                    | 4,8                                     |
| сс. ПДК        | 20,94                            | 13,8                   | 12,28  | 4,18   | 18                              | 0,03                                       | 160                                     | 31,34                                   |

# Общая характеристика результатов измерений

Из данных таблицы 2 следует, что для озона и этиламина возрастание средней дневной концентрации соответствует направлениям запад и северо-запад. Для этилбензола – северо-восток и восток.

Табл.2. Средние дневные концентрации газов (ppb) относительно направления ветра. (Примечание. В строке, румбах С, поставлены прочерки, поскольку за период наблюдения ветер данного направления отсутствовал.)

| Румб | Диоксид азота (NO <sub>2</sub> ) | Озон (O <sub>3</sub> ) | Бензальдегид (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O) | Этилбензол (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) | Этиламин (C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N) | Толуол (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ) | Бензол (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) |
|------|----------------------------------|------------------------|--|--|--|---|---|
| С    | -                                | -                      | -  | -  | -  | -                                       | -                                       |
| СВ   | 5,33                             | <b>22,94</b>           | 0,9  | <b>26,5</b>                                  | <b>10,29</b>                               | 12,16                                   | 2,39                                    |
| В    | 4                                | 16                     | 0  | <b>29,2</b>                                  | 9,66                                       | 0                                       | 4,95                                    |
| ЮВ   | 0                                | 15,1                   | 0  | 0  | 8,1  | 3,16                                    | 1,18                                    |
| Ю    | 3,84                             | 17,2                   | 1,31   | 11,8   | 5,4  | 8,16                                    | 1,3                                     |
| ЮЗ   | 4,08                             | 21,3                   | 1,15   | 12,49  | 4,74                                       | 8,36                                    | 4,31                                    |
| З    | 6,3                              | <b>26,9</b>            | 1,9  | 9,31   | <b>12,8</b>                                | 13,05                                   | 6,95                                    |
| СЗ   | 8,14                             | <b>28,5</b>            | 1,57   | 8,56   | <b>15,6</b>                                | 4,56                                    | 7,36                                    |

# Общая характеристика результатов измерений

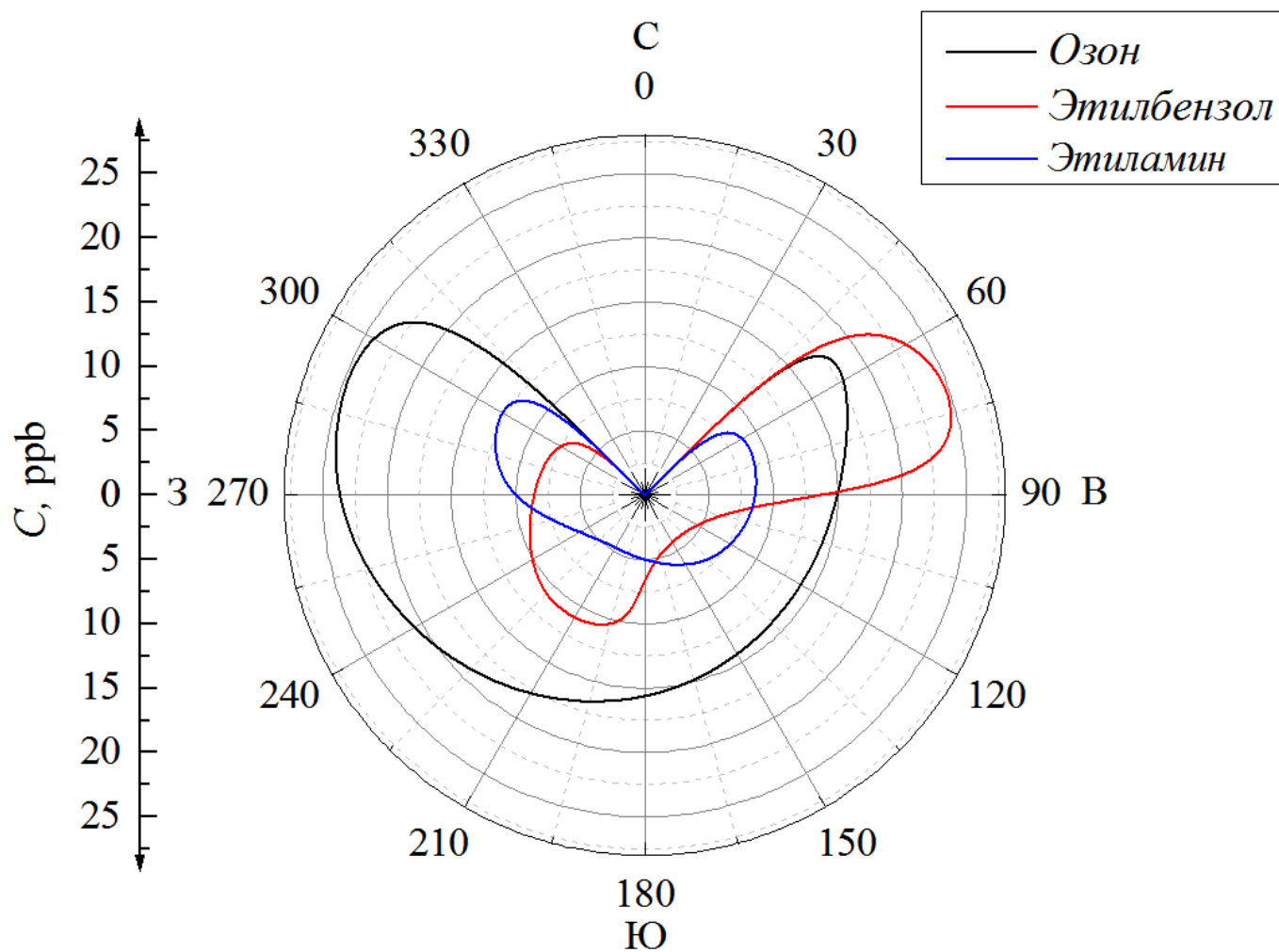
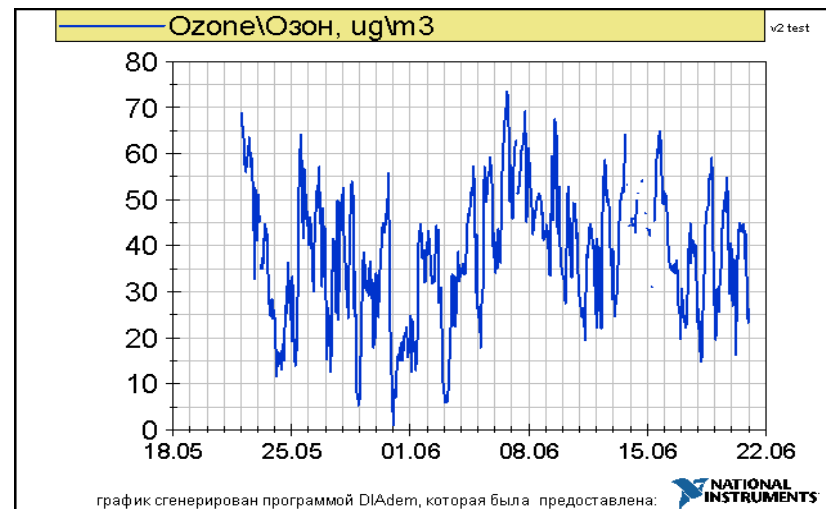
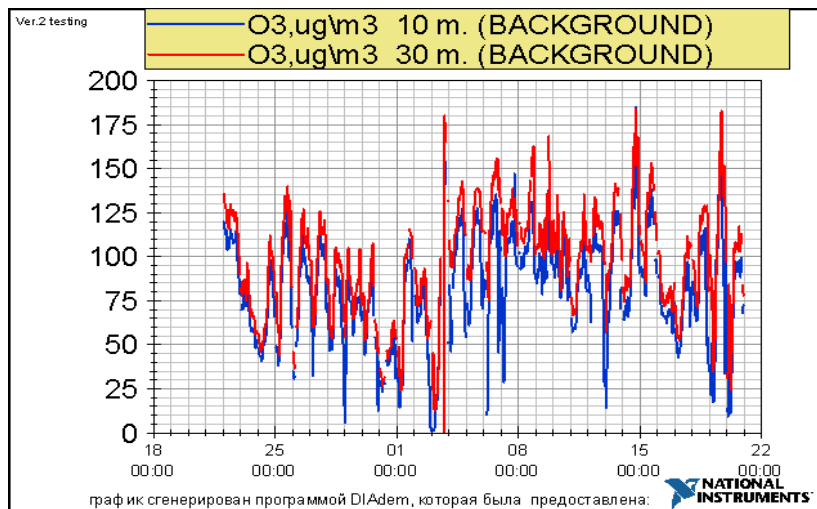
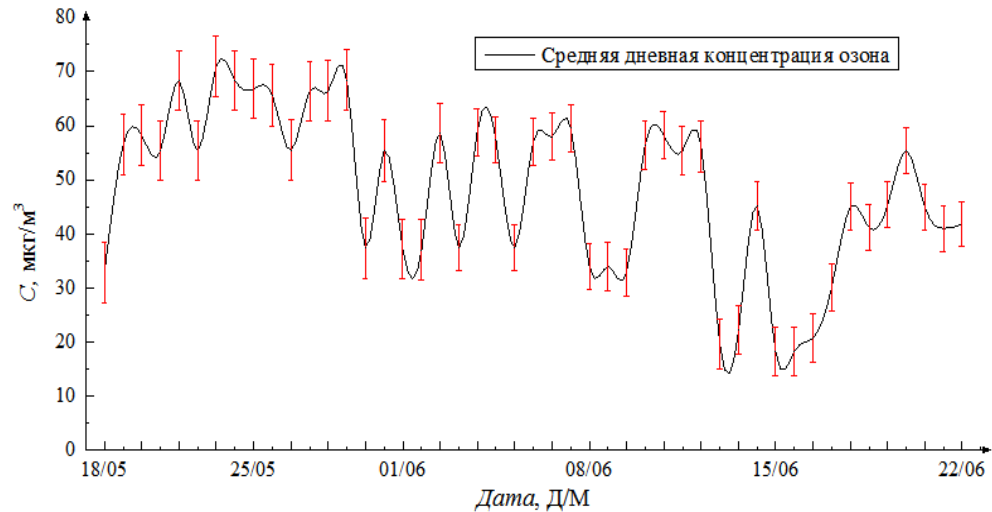
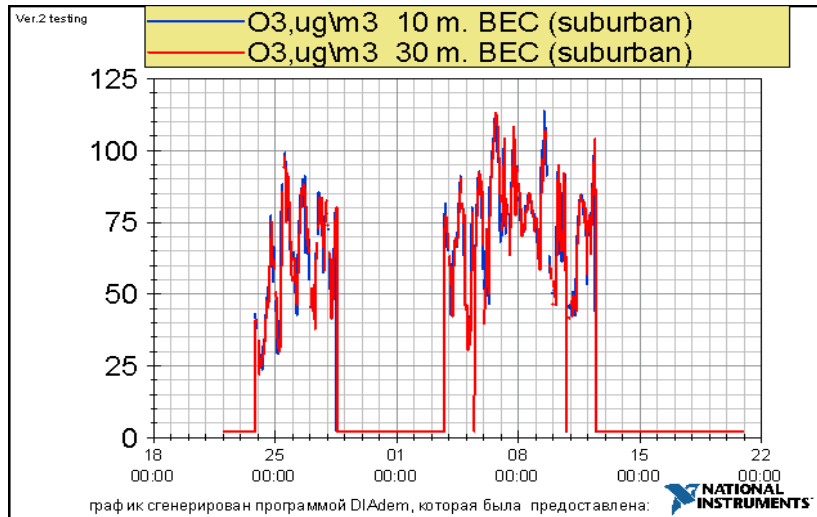


Рис.4 – Средние дневные значения концентраций озона, этилбензола и этиламина относительно направлений ветра.

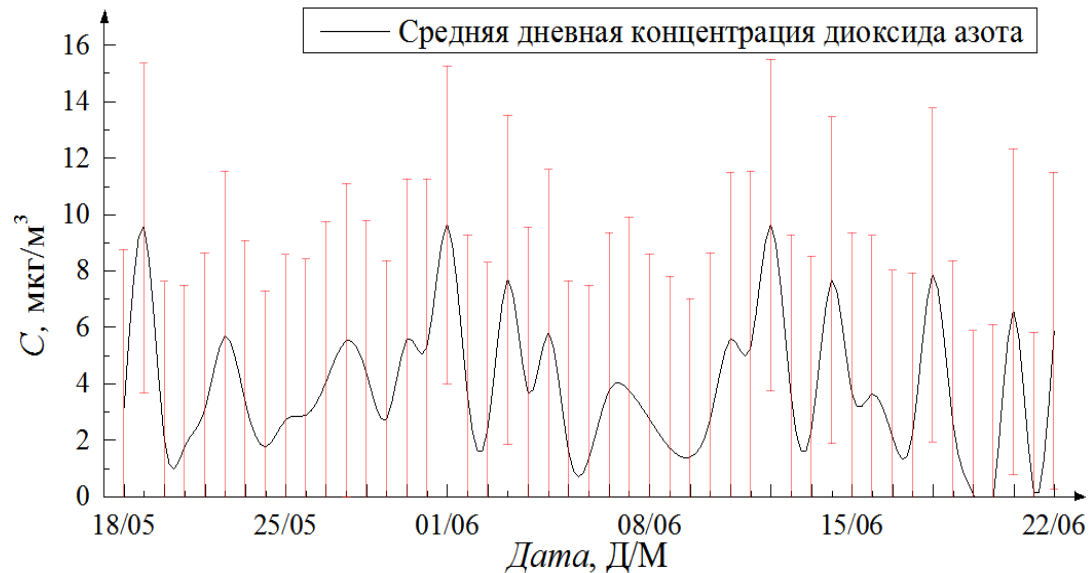
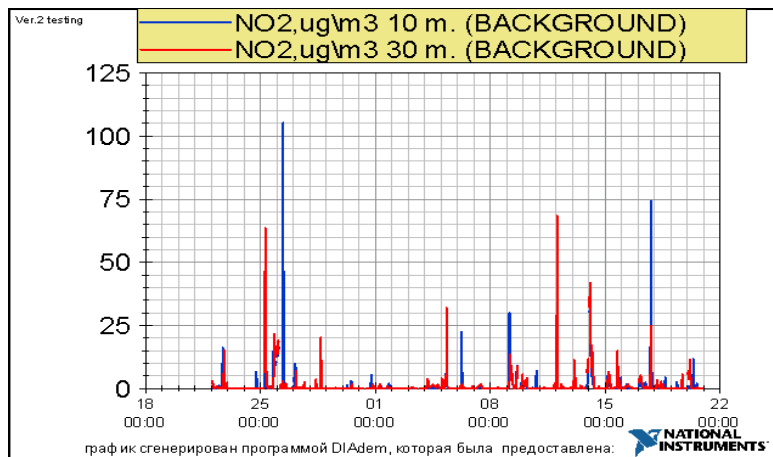
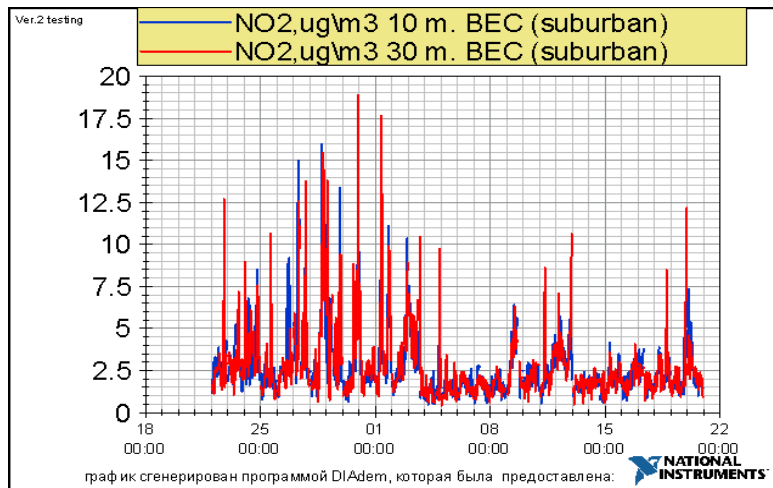


# Сравнение результатов измерений



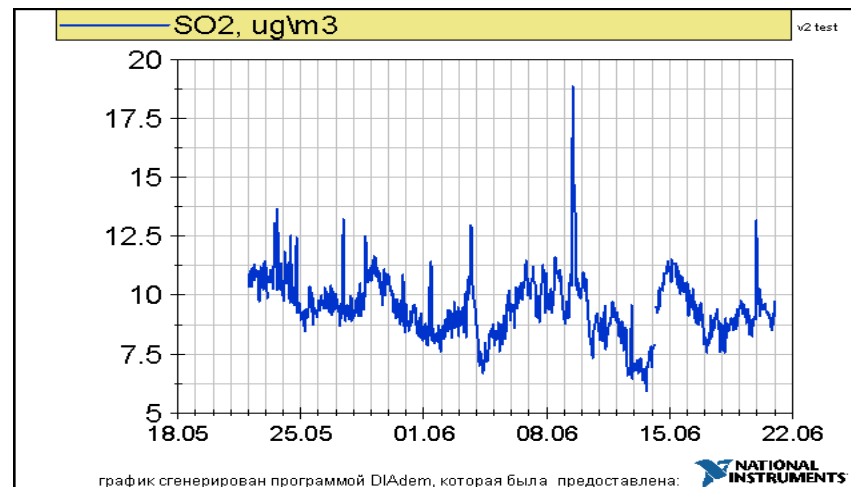
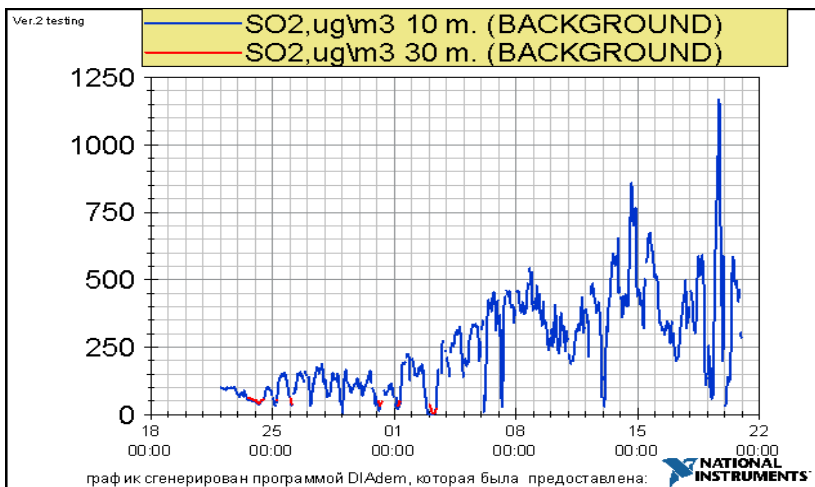
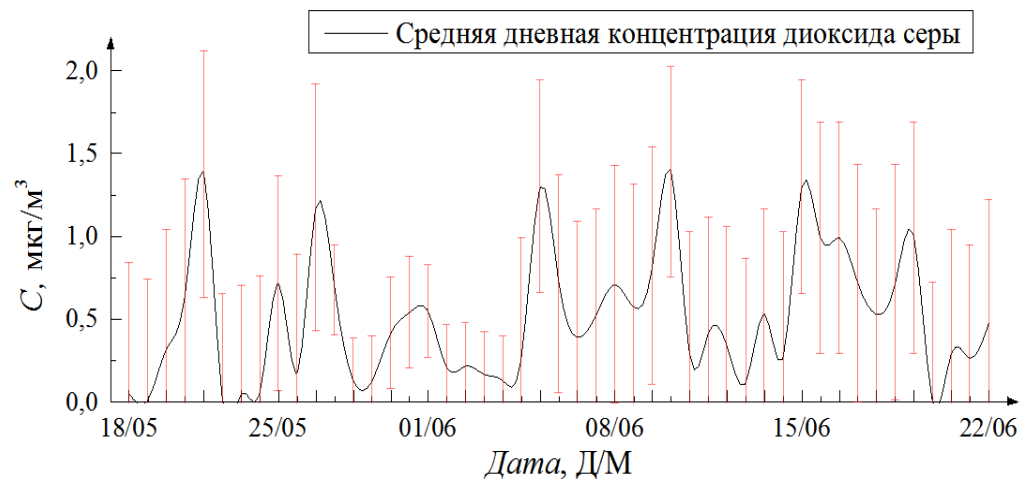
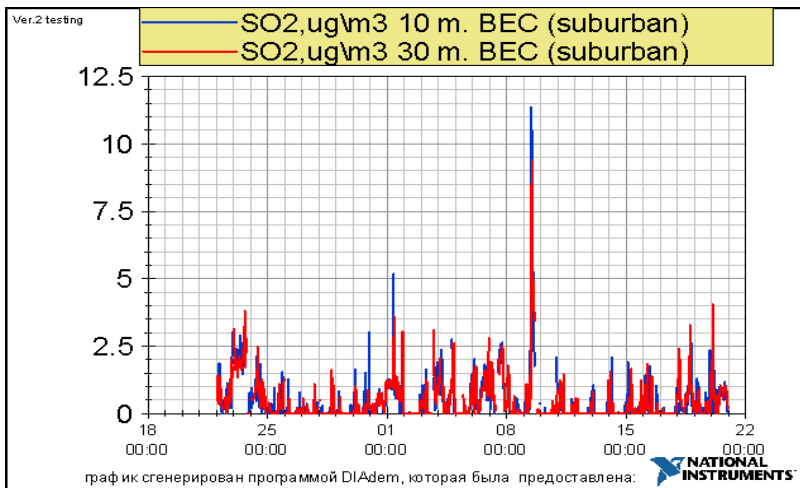
# Сравнение результатов измерений

Для концентраций диоксида азота, наблюдается сходство данных для городской зоны. Сравнивая данные с полигона "Фоновый" полученные концентрации, приблизительно в 2 раза меньше.



# Сравнение результатов измерений

Концентрации диоксида серы (наши измерения), примерно в 1,5 раза меньше, чем на станции БЭК, на порядок меньше чем на станции ГОР и в несколько десятков раз меньше, чем на полигоне Фоновый.



# Суточный ход концентраций

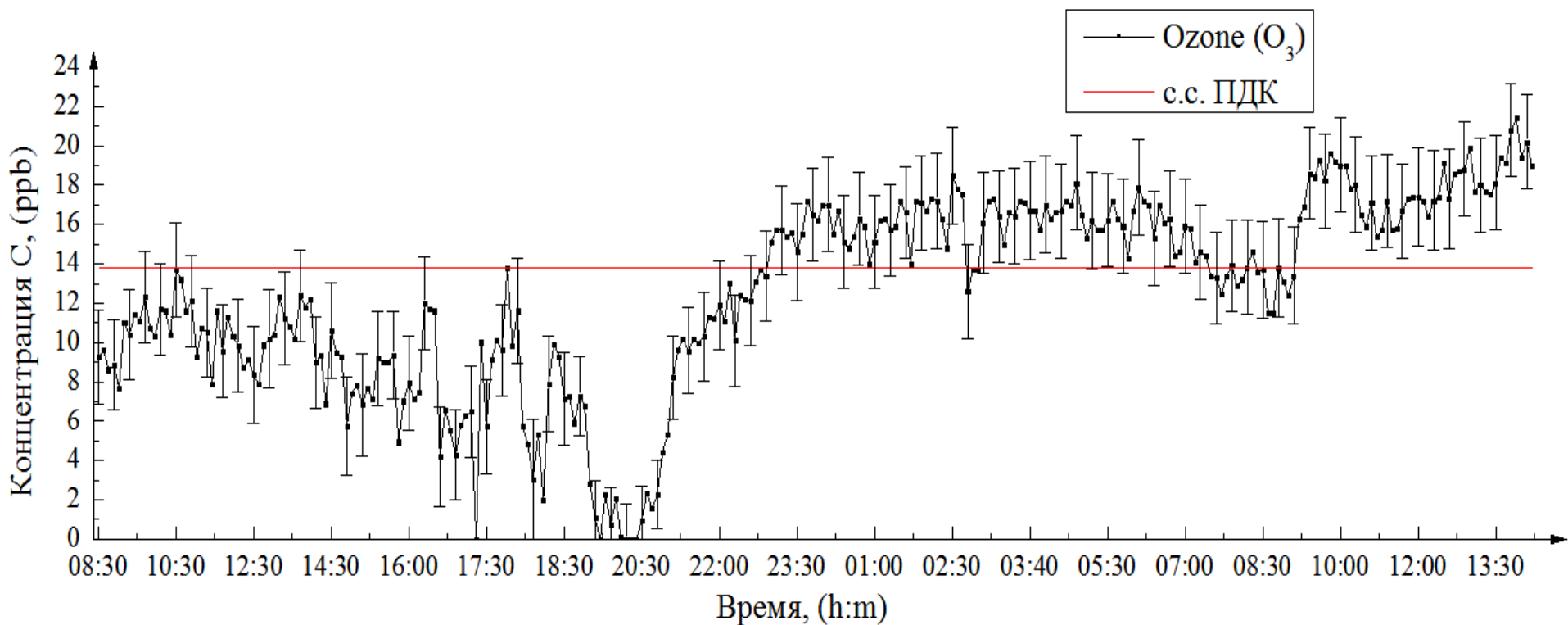


Рис. 8 – Суточный ход концентраций Озона.

# Суточный ход концентраций

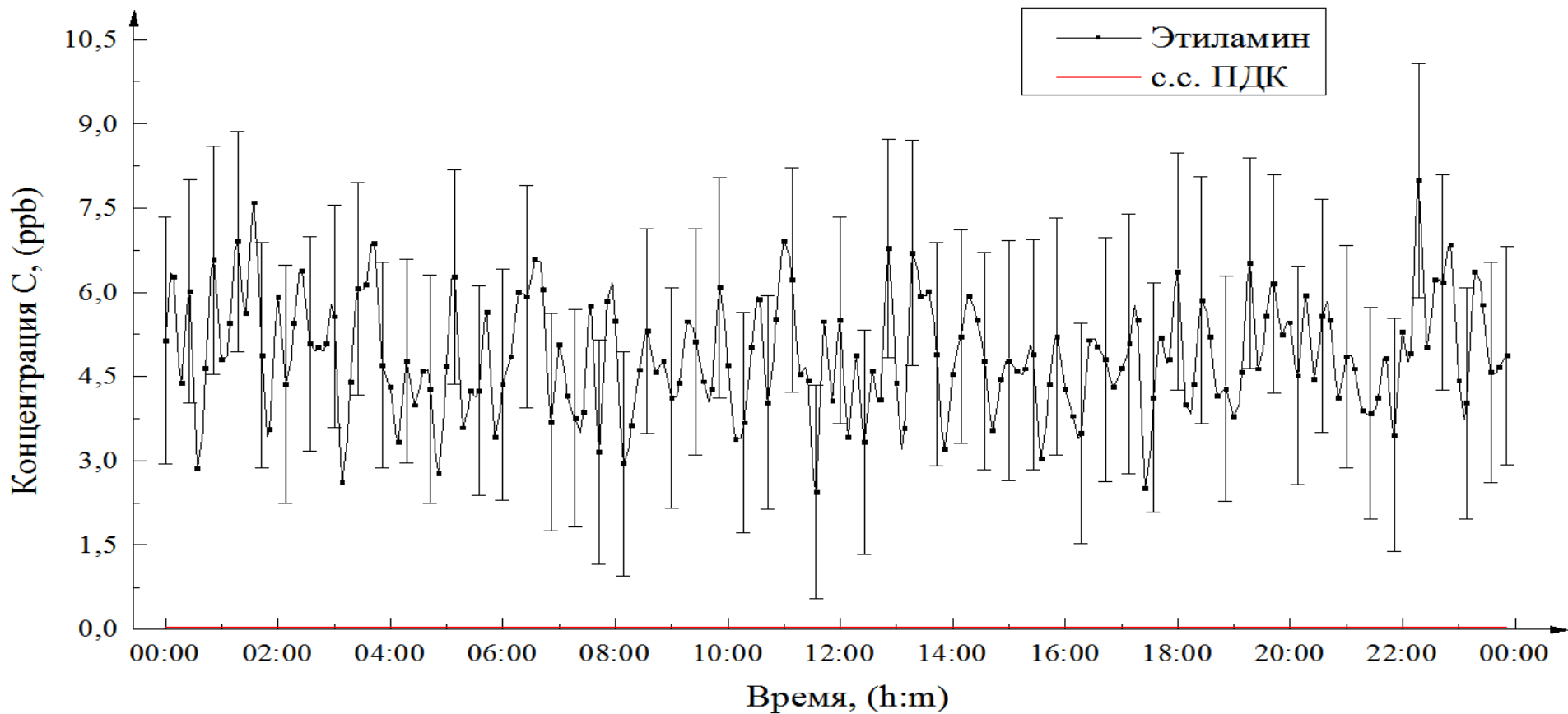


Рис. 9 – Суточный ход концентраций Этиламина.

# Суточный ход концентраций

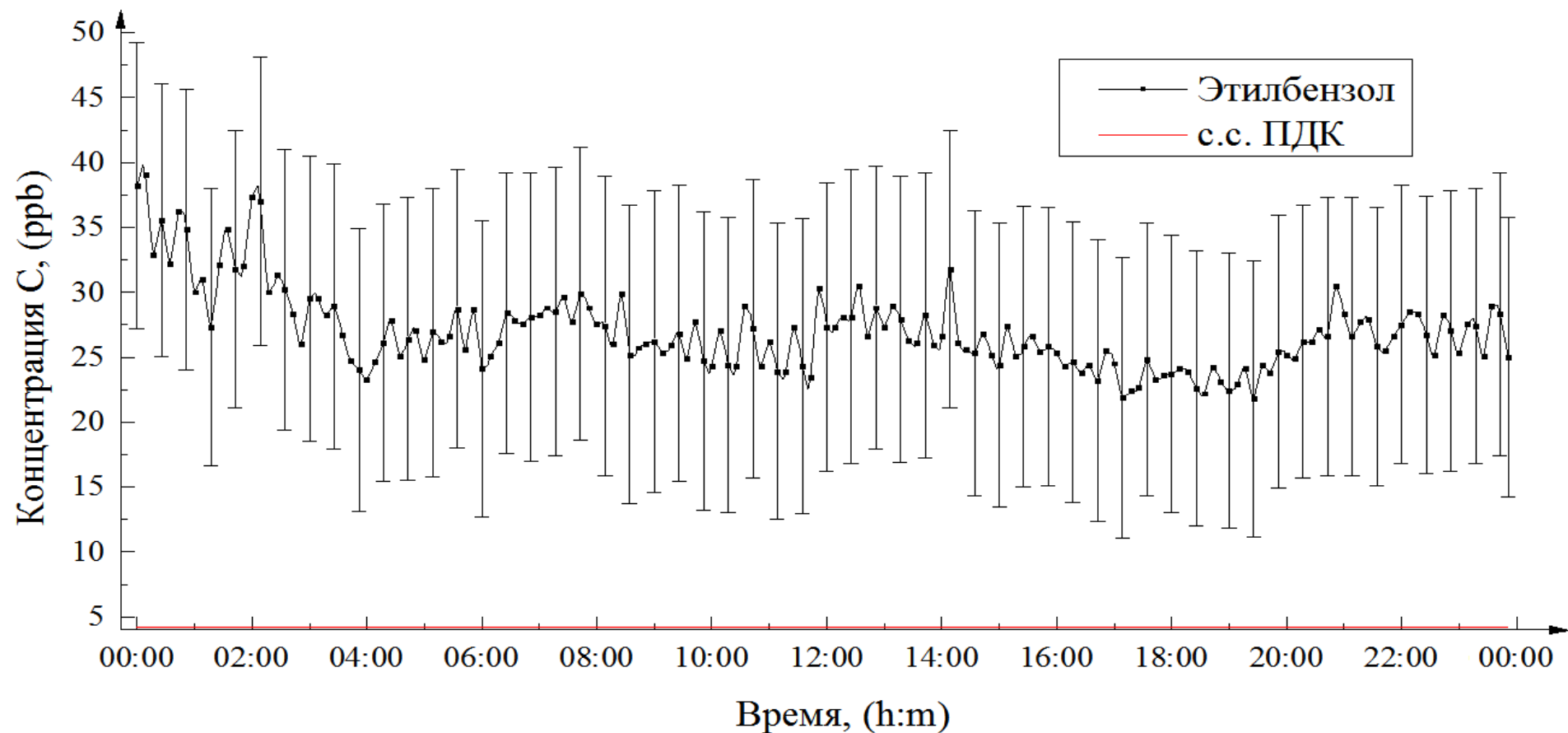


Рис. 10 – Суточный ход концентраций Этилбензола.

# О возможности использования УФ светодиодов

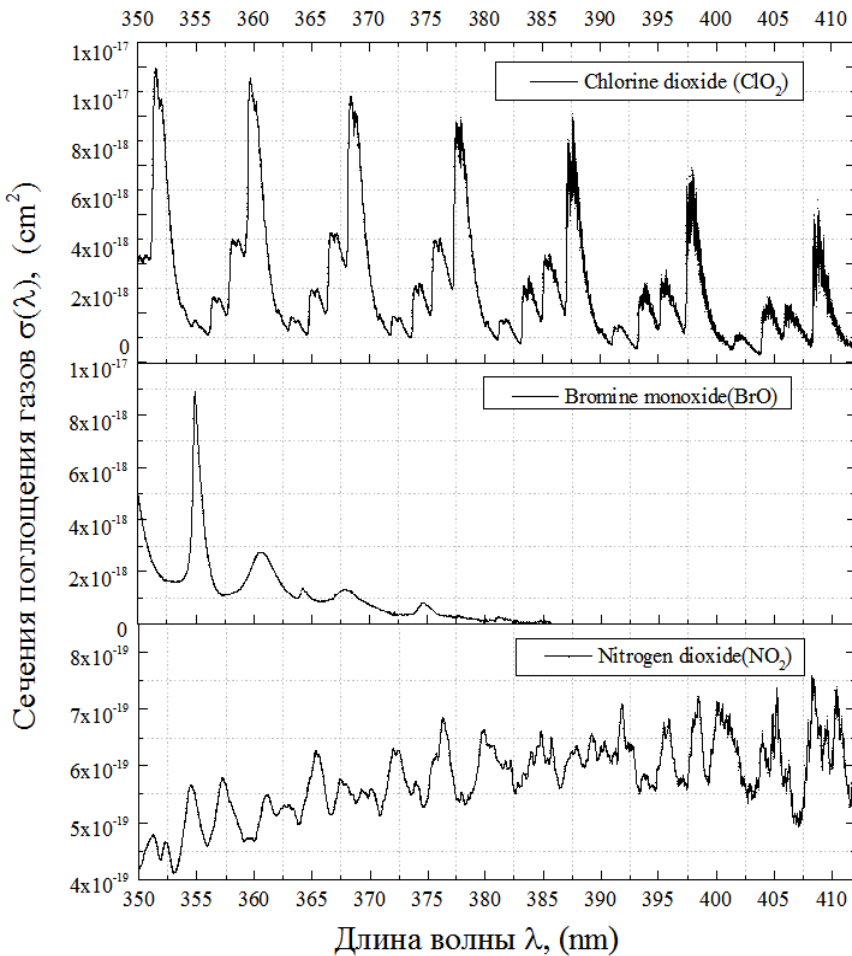


Рис. 11. Сечения поглощения газов (оксид брома, диоксид хлора и азота).

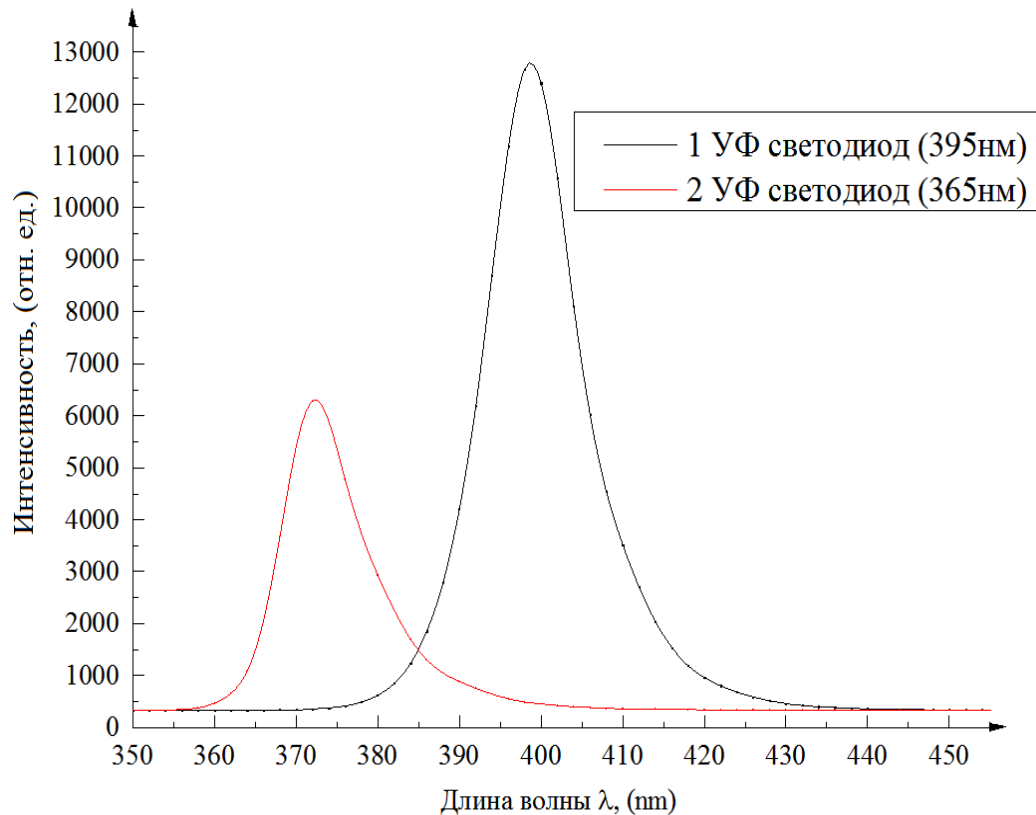


Рис. 12. Относительное спектральное распределение интенсивностей УФ светодиодов.

## Заключение

- Приведены некоторые результаты синхронных измерений концентраций газовых загрязнений, выполненных с помощью трассового газоанализатора ДОАС в г.Томске.
- Проведено сопоставление результатов измерений с данными полученных на полигоне “Фоновый”, со станций БЭК и ТОР. Анализ показал, что значения концентраций полученные Нами для  $O_3$  хорошо коррелируются с данными со станции ТОР. Для концентраций  $SO_2$ , результаты не сопоставимы с данными с полигона “Фоновый”. Для диоксид азота наблюдается сходство результатов измерений с данными полученных с полигона и станциями.
- Выявлено, что за период измерения средние дневные значения концентраций озона, этилбензола и этиламина в южной части гор. Томска превышали в несколько раз с.с. ПДК.
- Основными факторами, определяющими минимально детектируемую концентрацию и погрешности метода ДОАС, являются дискретность спектра излучения источника, разброс чувствительности отдельных пикселей детектора, паразитные структуры в спектральном приборе, мешающее поглощение молекулярного кислорода, погрешности определения сечения поглощения детектируемых газов и длины трассы.



**Спасибо за внимание !**

Смирнов Сергей  
Сергеевич

[SSSmirnov@sibmail.com](mailto:SSSmirnov@sibmail.com)

# Основные источники погрешностей

- Спектр исходного излучения лампы не является идеально непрерывным и содержит тонкие структуры, которые при обработке ошибочно могут быть приняты за спектры поглощения газов.
- Чувствительность отдельных пикселей приемной линейки случайным образом меняется, что может приводить к возникновению паразитных тонких структур. Их относительная величина составляет доли процента от регистрируемого сигнала, но для дифференциального метода это много.
- При регистрации как референтного, так и атмосферного спектров возникают паразитные структуры в самом спектрографе, усиливающиеся в случае неравномерного освещения дифракционной решетки или ее дефектов. Эти структуры в спектре зависят от углового распределения излучения, освещающего решетку, на входной щели спектрографа.
- Неучет влияния поглощения кислородом в области 240-280 нм.
- Неточности определения сечения поглощения и неучет его зависимости от температуры.
- Неточности определения длины трассы.