



**ИЗМЕРИТЕЛЬ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ НА ОСНОВЕ
МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Смирнов С.С., Гейко П.П.

Томск – 2018

Актуальность

В последнее время все большее внимание уделяется химии галогенных видов выбрасываемых из кратеров вулканов, благодаря быстрому развитию наземных методов, таких как ДООС [1,2]. Хотя эмиссионное образование галогенных соединений может быть использовано для получения информации о вулканических системах, галогены так же представляют особый интерес с атмосферной точки зрения, поскольку они участвуют во многих реакционных циклах, которые могут влиять на окислительную способность атмосферы, воздействуя на основные окислители O_2 и радикал OH .



Рис. 1 – Вулкан Этна
(Италия).



Рис. 2 – Кальдера вулкана Масая
(Никарагуа).

1. Platt U., Perner D., and Patz H. W. // J. Geophys. Res. – 1979. – V. 84. – No 3. – P. 6329–6335.

2. Platt U., Stutz J. Differential optical absorption spectroscopy – Springer–Verlag, New–York, Berlin, Heidelberg, 2008. – 593 p.

Факторы, определяющие ослабление света в атмосфере

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

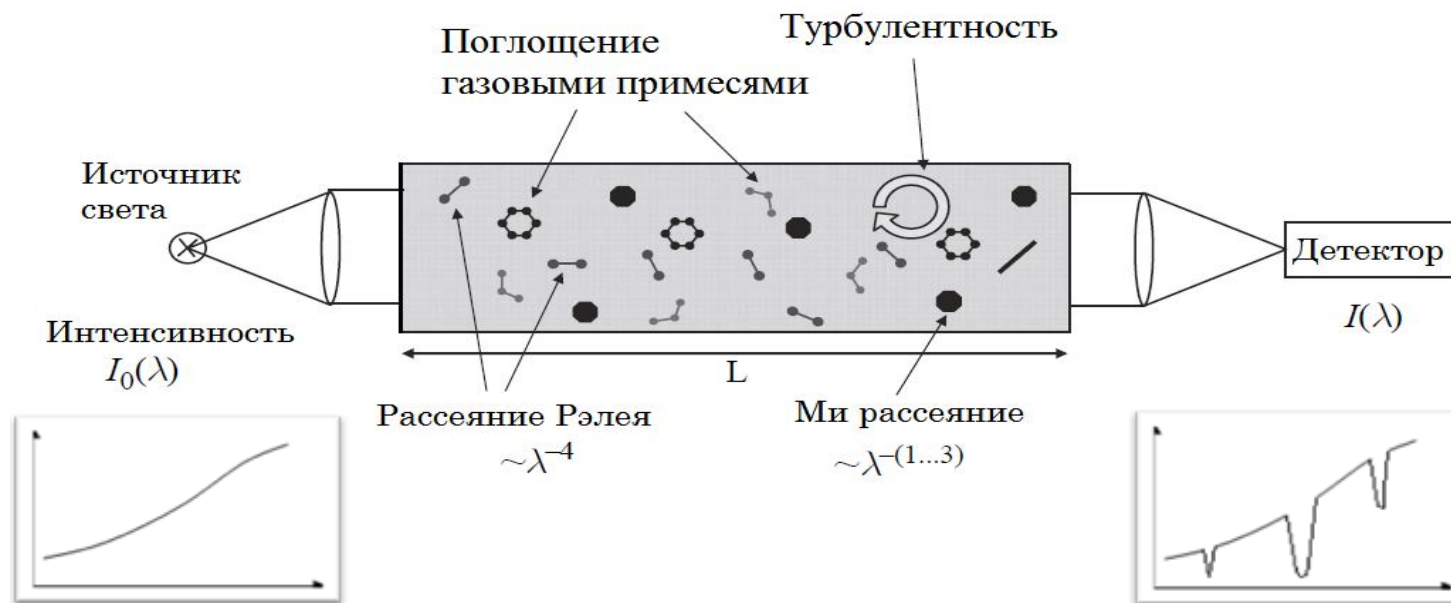


Рис. 3 – Факторы, определяющие ослабление света в атмосфере.

Процесс ослабления описывается законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp \left(- \int_0^L \left(\varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) + \sum_i \sigma_i(\lambda, p, T) \cdot c_i(l) \right) dl \right)$$

Принципы метода ДОАС

Поскольку широкополосное ослабление, вызванное процессами рассеяния и поглощения в атмосфере, не может быть легко определено количественно, метод ДОАС разделяет сечение поглощения газа на две части.

$$\sigma(\lambda) = \sigma_b(\lambda) + \sigma'(\lambda)$$

Здесь σ_b характеризует широкополосное поглощение, а σ' , часто называемое дифференциальным сечением поглощения, описывает характерные узкополосные поглощающие структуры отдельных газовых компонент. Используя этот принцип, показатель в законе Бугера – Ламберта – Бера переписывается в следующем виде

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^L \left(\varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) + \sum_i \sigma_{b,i}(\lambda) \cdot c_i(l) \right) dl\right) \cdot \exp\left(-\int_0^L \left(\sum_i \sigma'_i(\lambda) \cdot c_i(l) \right) dl\right)$$

Спектрометр имеет различную спектральную пропускную способность, и фотодиодная матрица не является полностью однородной по квантовому выходу. Кроме того, переменное усиление детектора может привести к мультипликативной составляющей электронного шума. Для описания этих эффектов используется дискретная мультипликативная функция $F(\lambda)$.

$$I(\lambda) = \left(I_o(\lambda) \cdot \exp\left(-\int_0^L \left(\varepsilon_R(\lambda, l) + \varepsilon_M(\lambda, l) + \sum_i \sigma_{b,i}(\lambda) \cdot c_i(l) \right) dl\right) \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\int_0^L \left(\sum_i \sigma'_i(\lambda) \cdot c_i(l) \right) dl\right) + N(\lambda) \right) \cdot F(\lambda)$$

Система ДОАС

Два последних технологических прогресса сделали возможным создание портативной энергонезависимой ДОАС системы.

1. Использование пучок оптических волокон для транспортировки излучения.

В этом подходе множество оптических волокон объединены Y – образом в пучок, как показано на рисунке 5. Соединительный конец пучка волокон затем располагается в фокальной точке телескопа (рис. 4). Одна из ветвей пучка волокон используется для соединения источника излучения с телескопом, а другая используется для приема излучения, прошедшего через атмосферу.

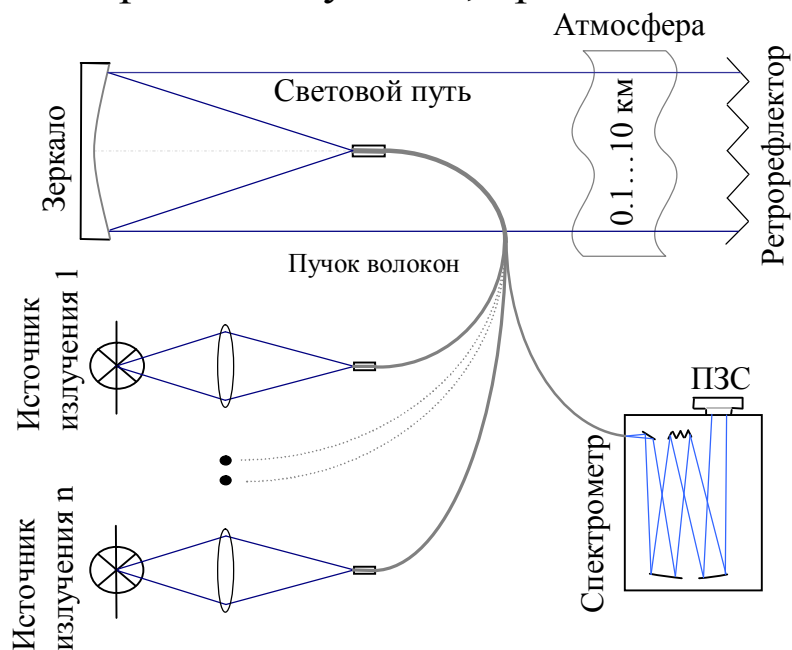


Рис. 4 – Принципиальная схема газоанализатора.

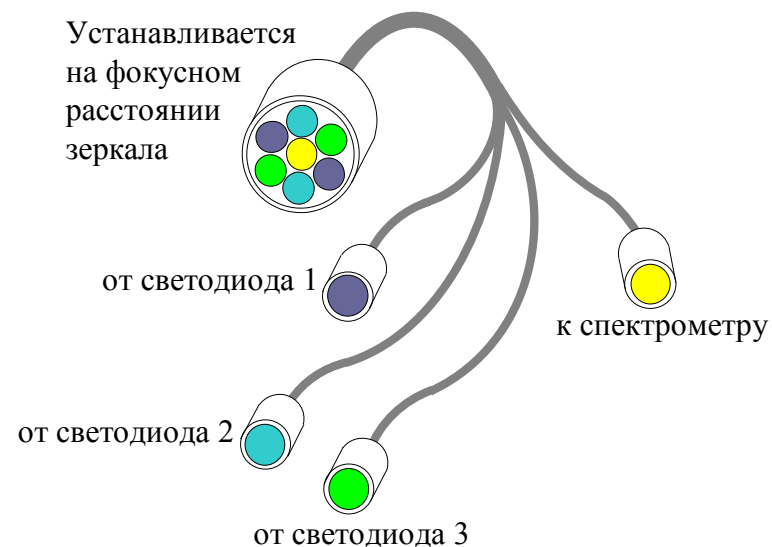


Рис. 5 – Схема пучка волокон при использовании 3 УФ светодиодов.

Система ДОАС

2. Использование УФ светодиодов в качестве источника излучения, позволяет не только уменьшить энергопотребление на порядки, но также уменьшить интенсивность излучения не нужных длин волн, входящих в спектрометр и создающих рассеянный свет.

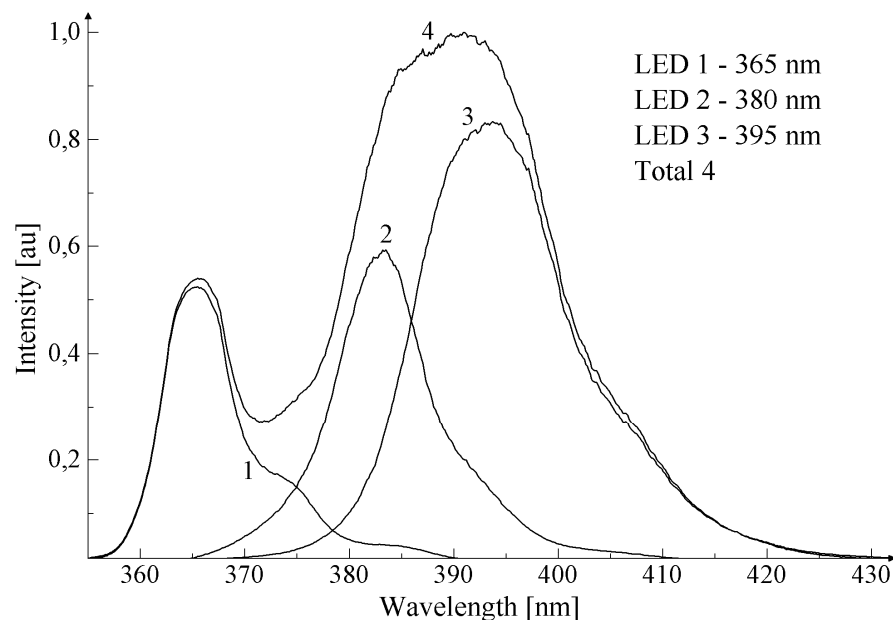


Рис. 6 – Нормированные спектры излучений светодиодов.

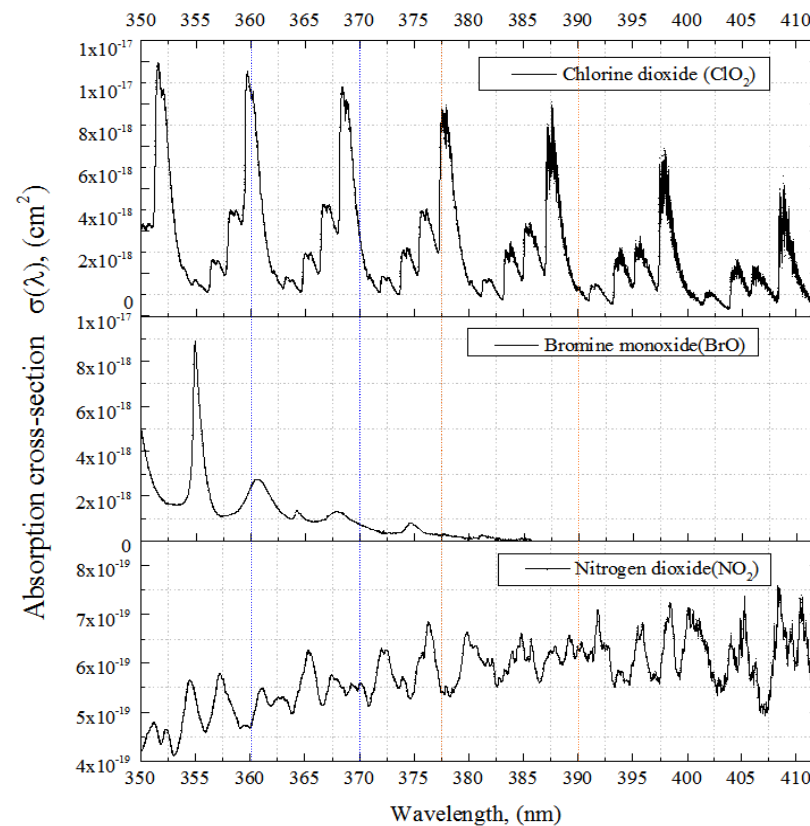
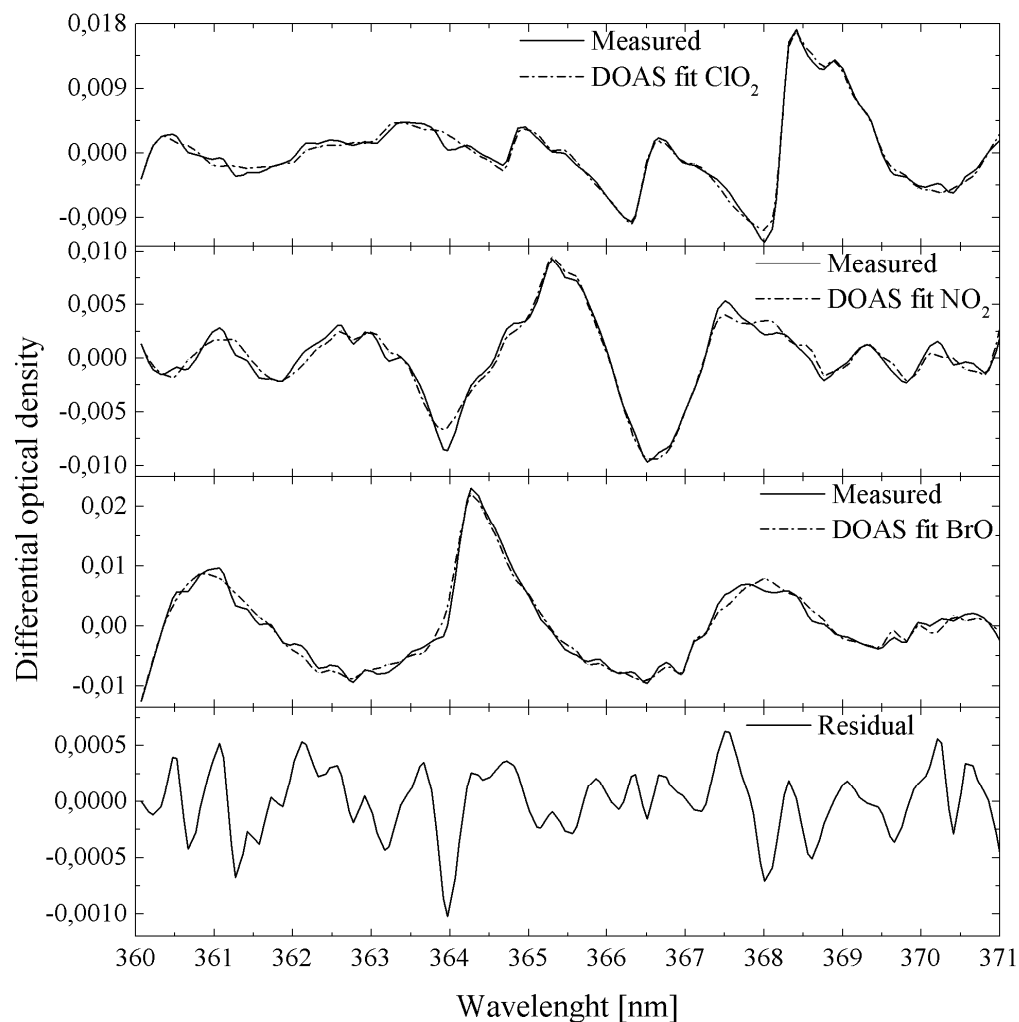


Рис. 7 – Дифференциальные сечения поглощения диоксида хлора, оксида брома и диоксида азота.

Общая характеристика результатов измерений



Рассчитанные значения концентраций по полученным данным, составляют:
диоксид хлора $10,9 \pm 1,63 \text{ мкг/м}^3$ ($5,45 \pm 0,81 \text{ ppb}$);
диоксид азота $26,9 \pm 2 \text{ мкг/м}^3$ ($13,45 \pm 1 \text{ ppb}$);
монооксид брома $46 \pm 4,14 \text{ мкг/м}^3$ ($71,2 \pm 6,4 \text{ ppb}$).

Область, где располагалась измерительная трасса, характеризуется как фоновая для указанных газов.

Рис. 8 – Пример подгонки дифференциальных сечений поглощения трех газов (ClO_2 , NO_2 и BrO).

Общая характеристика результатов измерений

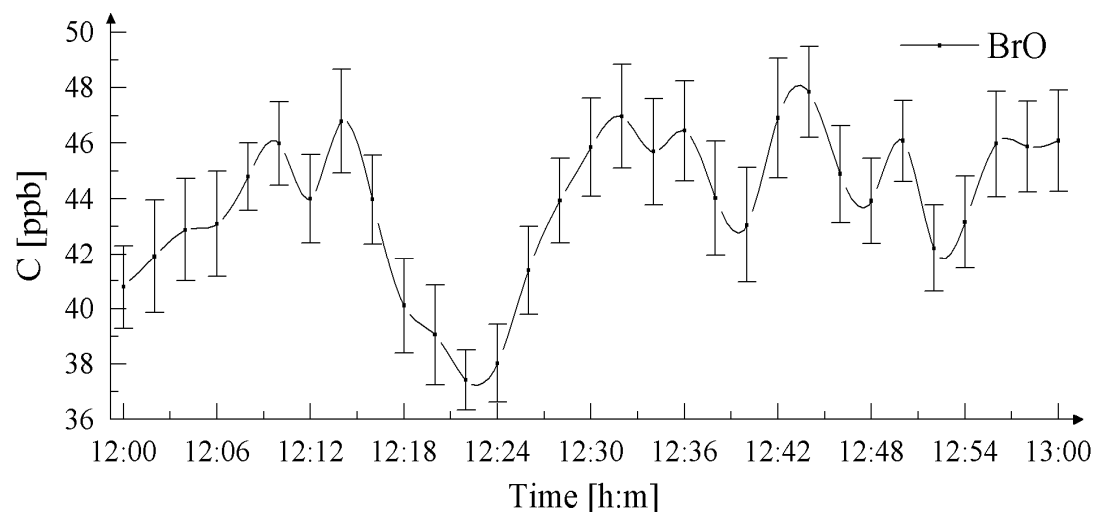


Рис. 9 – Часовой ход значений концентраций оксида брома.

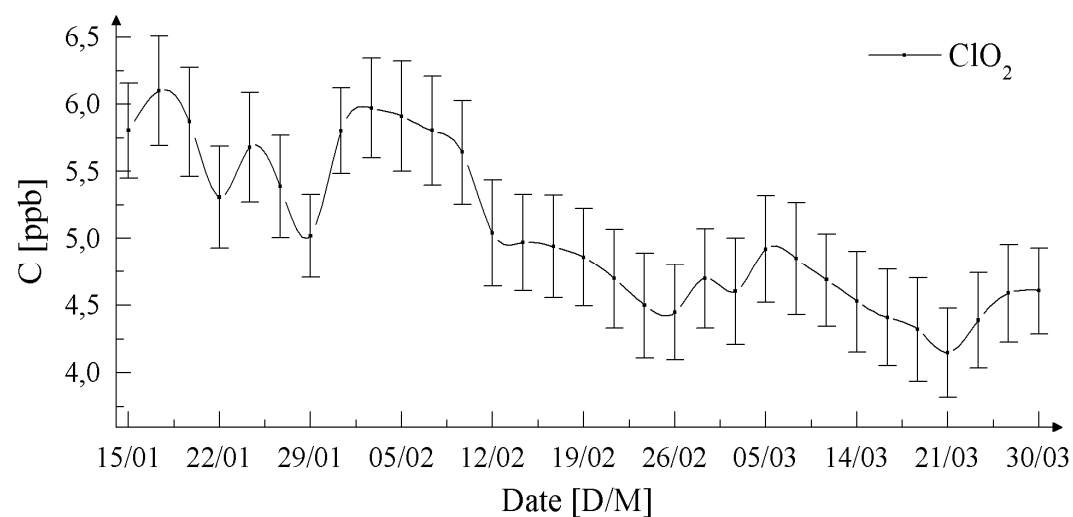


Рис. 10 – Изменение значений концентраций диоксида хлора в течении 3 месяцев.

Выводы

Основной упор в этом исследовании заключался в измерении значений концентраций галогенов с использованием активного подхода метода ДООС на основе ультрафиолетовых светодиодов.

Создан и протестирован макет портативного энергонезависимого дистанционного трассового газоанализатора. Проведенные расчеты и эксперименты показали возможность дистанционного детектирования оксидов хлора и брома с высокой чувствительностью при использовании коммерчески доступных светодиодов УФ диапазона спектра.

С точки зрения вулканологии, детальное понимание видообразования газов, испускаемых вулканом в данный момент времени, позволяет понять процессы, ответственные за дегазацию летучих соединений. Путем создания модели процессов вулканической дегазации, а использование качественного и количественного анализа газового состава в качестве входного параметра, многое можно узнать о деятельности, проходящей на глубине вулканических систем газораспределения.

Спасибо за внимание

Смирнов Сергей
Сергеевич

sssmirnov@sibmail.com

Принципы метода ДОАС

Метод ДОАС понимается как метод, основанный на представлении оптической толщи (рис.4) в виде суммы плавной и дифференциальной компонент.

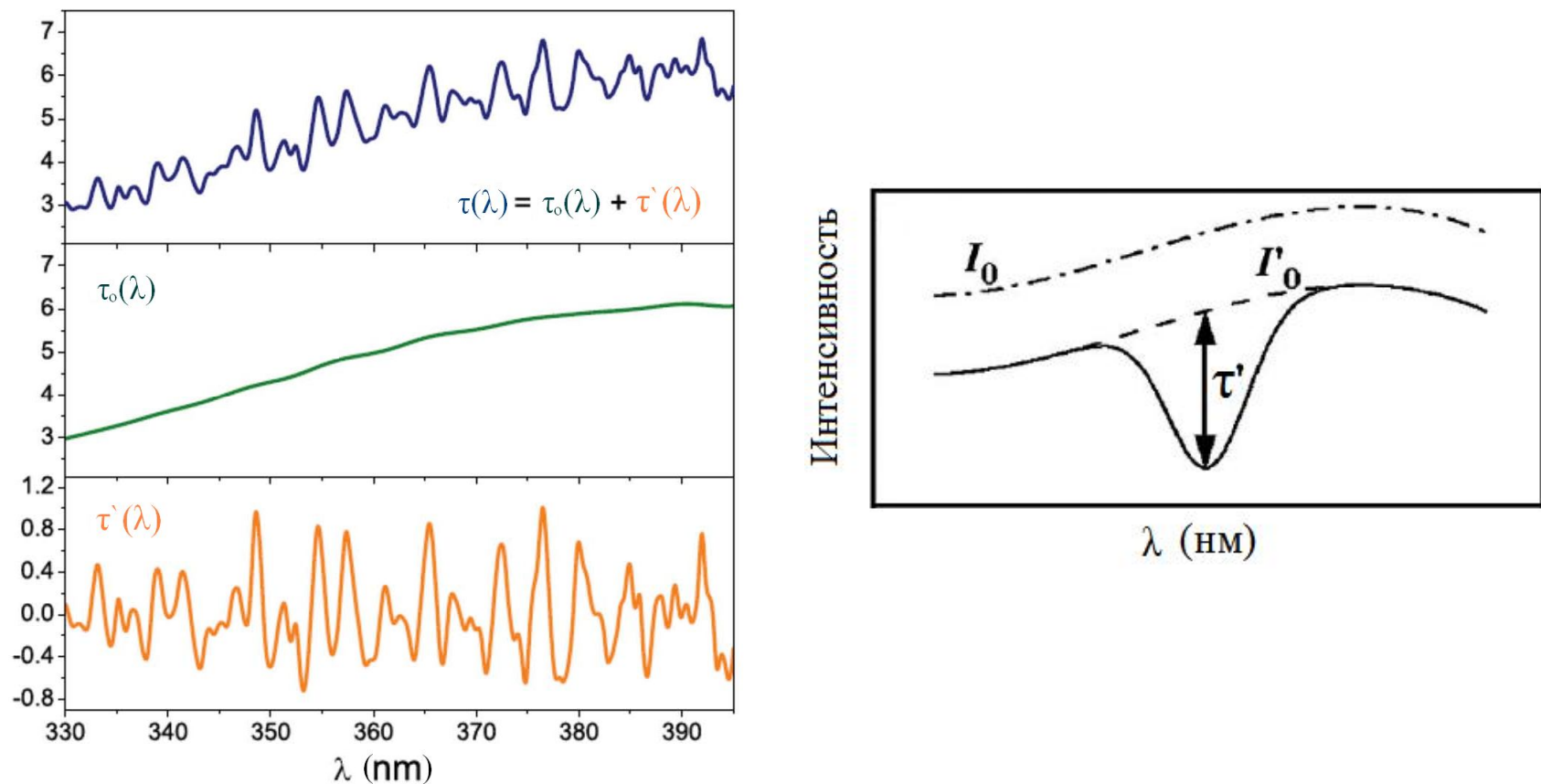


Рис. 3 – Принцип разделения оптической толщи.

Принципы метода ДОАС

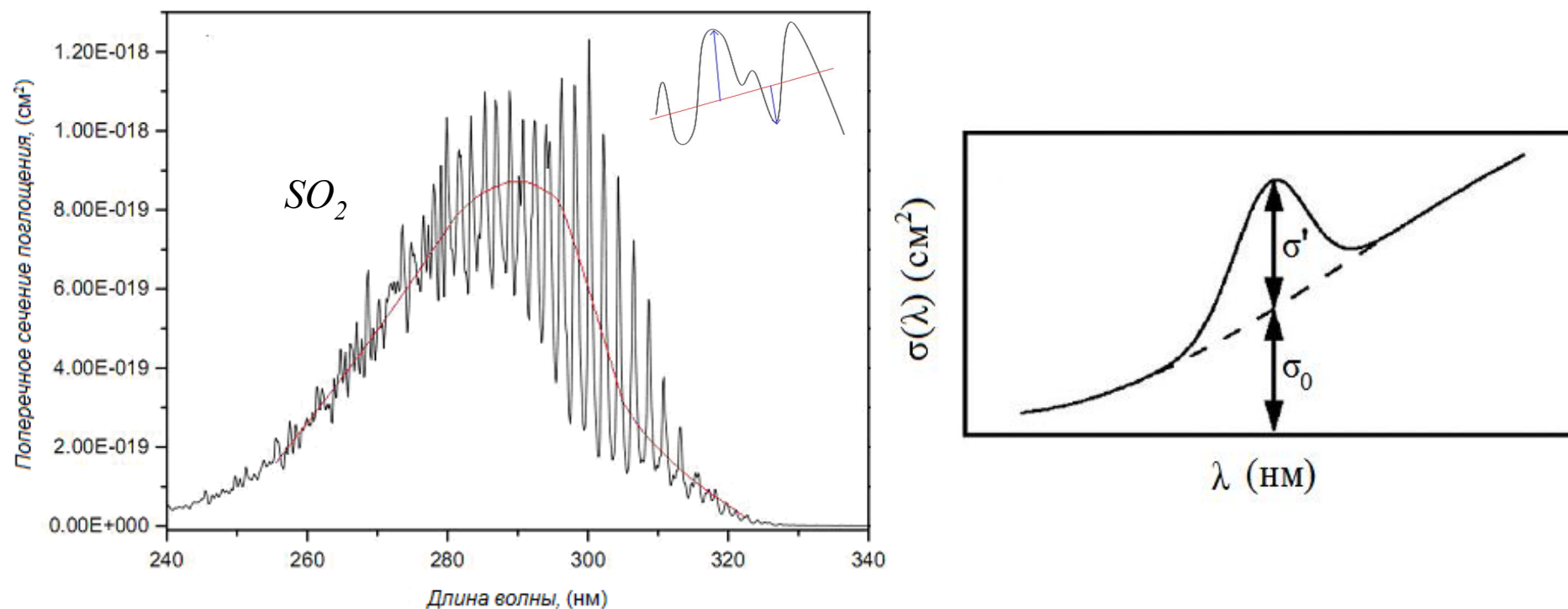


Рис. 4 – Принцип разделения спектра поглощения газа.

Высокочастотные структуры – “отпечатки” газов → предмет метода ДОАС.

$$\sigma(\lambda) = \sigma_0(\lambda) + \sigma'(\lambda) \quad (\text{Platt and Stutz, 2008})$$

$$\tau(\lambda) = \sigma(\lambda) \cdot C \cdot L = (\sigma_0(\lambda) + \sigma'(\lambda)) \cdot C \cdot L = \sigma_0(\lambda) \cdot C \cdot L + \sigma'(\lambda) \cdot C \cdot L \Rightarrow$$

$$\tau(\lambda) = \tau_0(\lambda) + \tau'(\lambda),$$

где $\tau_0(\lambda), \tau'(\lambda)$ – низкочастотная и высокочастотная части, соответственно.

Принципы метода ДОАС

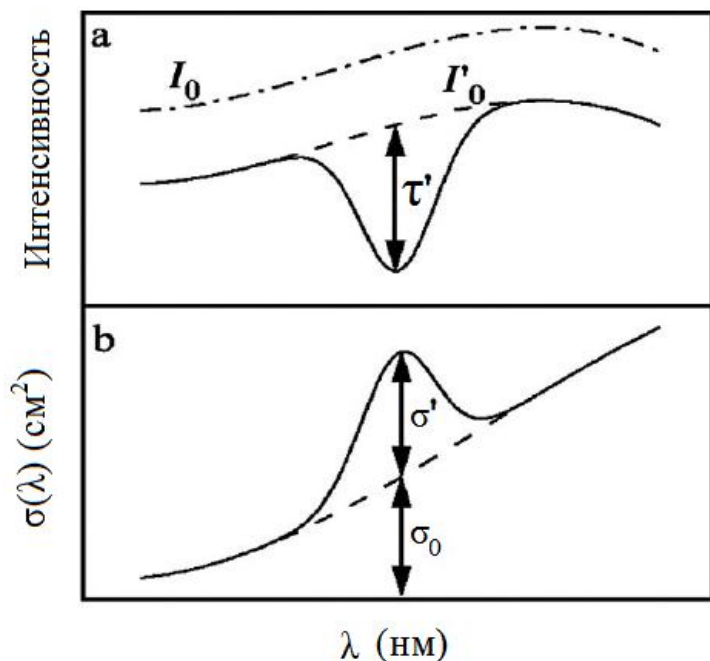


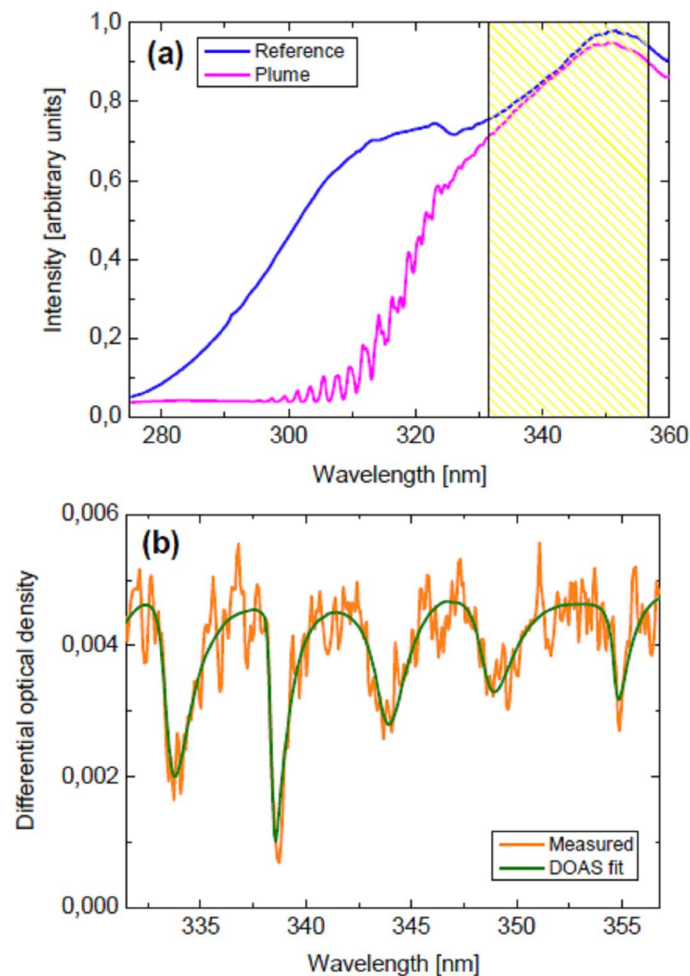
Рис. 5 – Принцип разделения спектра ослабления и спектра поглощения газа, с помощью процедур фильтрации.

Для определения дифференциальной оптической толщи ($\tau'(\lambda)$) используют процедуры сглаживания:

- приближение полиномами (многочленами) (обычно используют $p = 3 \div 7$) [2];
- аппроксимация сплайнами;
- цифровое сглаживание;
- аппроксимация отрезками ряда Фурье.

$$\tau'_j(\lambda) = \ln \left(\frac{I'_o(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda) \cdot C_j \cdot L,$$

где $\sigma'_j(\lambda) = \sigma_j(\lambda) - \sigma_{j0}(\lambda)$ есть дифференциальная часть спектра поглощения газа, $I'_o(\lambda)$ - плавная составляющая принятого спектра ослабления.



Пример подгонки BrO. (а) показано два измерительных спектра. Спектр, изображенный синем, регистрировался, когда шлейф выдувался из светового пути, в то время как пурпурный спектр регистрировался в шлейфе и ясно показывает поглощение SO₂ между 300 и 320 нм. Диапазон оценки BrO был между 331 и 357 нм (заштрихованная область), и (б) показывает измеренный перепад оптической толщи в данном диапазоне длин волн (оранжевая линия). Зеленая линия представляет собой результат ДОАС подгонки, подходящей для BrO. В этом конкретном случае была получена концентрация BrO $2,3 \cdot 10^{14}$ молекул/см².