

Газофилтровый метод в контроле общего содержания SO₂ в атмосфере

Н.С. Метельская, В.П. Кабашников*

*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси
220072, г. Минск, просп. Независимости, 68, Беларусь*

Поступила в редакцию 17.11.2009 г.

Проведено численное моделирование определения общего содержания диоксида серы в атмосфере оптическим дистанционным газофилтровым методом. Рассмотрена чувствительность наземного газофилтрового устройства для определения общего содержания SO₂ в атмосфере с использованием прямого солнечного излучения в инфракрасной и ультрафиолетовой спектральных областях. Исследованы спектральные помехи при измерении общего содержания SO₂ в атмосфере в УФ-области. Разработан способ минимизации погрешности, вызванной влиянием поглощения озоном в атмосфере. Показана возможность использования оптического дистанционного газофилтрового метода для определения общего содержания диоксида серы в атмосфере на уровне и выше уровня фонового содержания в незагрязненной атмосфере с погрешностью, вызванной спектральными помехами, не более 30%.

Ключевые слова: газофилтровой метод, недисперсионная корреляционная спектроскопия, контроль состояния атмосферного воздуха; gas filter method, nondispersive correlation spectroscopy, air monitoring.

Введение

Диоксид серы SO₂ относится к основным загрязнителям атмосферного воздуха. Он оказывает отрицательное воздействие на растительность, вызывает заболевания органов дыхания. При взаимодействии SO₂ с парами воды образуется серная кислота. Выпадение кислотных дождей ведет к закислению природной среды и широкомасштабным экологическим изменениям. В стратосфере диоксид серы превращается в частицы сульфатов, которые являются одним из основных аэрозольных компонентов, рассеивающих свет в видимой области спектра и снижающих прозрачность атмосферы, что способствует уменьшению потока приходящей солнечной энергии и изменению климата.

В настоящее время большинство измерений содержания SO₂ проводится при помощи контактных методов, которые обладают высокой точностью, но позволяют получать информацию о содержании загрязняющих веществ лишь в ограниченном пространстве. Измерения общего содержания SO₂ в атмосфере проводятся со спутников и наземных станций с использованием абсорбционных спектрометров [1, 2].

При восстановлении общего содержания SO₂ в вертикальном столбе атмосферы используются априорные данные, что может вести к снижению точности результатов. Спутниковые измерения позволяют определять усредненные значения общего содержания (поглощающей массы) SO₂ в вертикаль-

ном столбе атмосферы с погрешностью 0,5 – 1 е.Д. (единиц Добсона; 1 е.Д. = 1·10⁻³ атм·см), в то время как фоновое содержание SO₂ вдали от источников выбросов приблизительно равно 0,2 е.Д.

Моментальные измерения являются недостоверными, за исключением детектирования выбросов вулканов и крупных антропогенных источников [2, 3]. В этой ситуации большое значение имели бы измерения методом, использующим устройства, отличные от спектрометров, и независимый способ восстановления общего содержания SO₂ в вертикальном столбе атмосферы. Таким методом может быть газофилтровый метод [4–9], который известен также как газокорреляционный, или метод недисперсионной корреляционной спектроскопии. Он является одним из относительно простых и надежных среди методов измерения общего содержания газообразных загрязняющих веществ.

В настоящей статье рассматривается возможность применения наземного газофилтрового устройства для определения общего содержания SO₂ в атмосфере с использованием прямого солнечного излучения.

Принцип действия газофилтрового устройства

Сущность газофилтрового метода состоит в том, что образец того же газа, содержание которого в исследуемой среде подлежит измерению, представляет собой селективный фильтр («газовый фильтр») для излучения, прошедшего через исследуемую среду. Блок-схема устройства, реализующего газофилтровый метод, приведена на рис. 1.

* Наталья Сергеевна Метельская (nsmet@tut.by);
Виталий Павлович Кабашников (v.kabashnikov@dragon.bas-net.by).

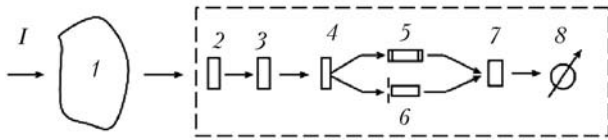


Рис. 1. Блок-схема газофильтрового радиометра

Зондирующее излучение I , прошедшее через исследуемую среду 1, пропускают через входную оптику 2 и оптический фильтр 3, выделяющий полосу поглощения искомого газа. С помощью устройства 4 излучение разделяют на два потока и пропускают через корреляционную кювету 5 с известным количеством того же газа, что и подлежащий измерению, и через нейтральный ослабитель 6. Потoki излучения H_k (прошедший через корреляционную кювету) и H_n (через нейтральный ослабитель) фокусируют на приемнике излучения 7. Электронная система обработки 8 формирует на выходе сигнал $Q = (H_k - H_n) / H_k$.

В условиях заведомого отсутствия искомого газа пропускание нейтрального ослабителя подбирают таким, чтобы сравнялись интегральные потоки излучения H_n и H_k . При проведении градуировки между источником излучения и входом устройства помещают калибровочную кювету с известным содержанием искомого газа. Градуировочную кривую строят путем измерения значений выходного сигнала при различных значениях поглощающей массы газа в калибровочной кювете. При проведении измерения значения выходного сигнала с помощью градуировочной кривой ставят в соответствие поглощающую массу искомого газа между источником зондирующего излучения и входом радиометра.

Газофильтровый метод первоначально был разработан для определения содержания газов с линейчатым спектром поглощения и в этом случае обладает высокой избирательностью по отношению к посторонним примесям, полосы поглощения которых перекрываются с полосой поглощения газа, подлежащего измерению. В настоящее время разработаны корреляционные радиометры для измерения общего содержания CO, CO₂, CH₄, HCl, HF [4–8].

Газофильтровый метод для измерения общего содержания SO₂

Основными характеристиками метода, определяющими возможность его использования, являются чувствительность и помехоустойчивость.

Чувствительность газофильтрового метода зависит от параметров реализующего его устройства: 1) контура, полуширины и положения центра оптического фильтра, выделяющего рабочий спектральный интервал; 2) наполнения корреляционной кюветы. Чувствительность тем выше, чем больше значения сечений поглощения измеряемого газа в рабочем спектральном интервале, шире полоса поглощения и выше селективность поглощения. Чув-

ствительность растет при увеличении поглощающей массы газа в корреляционной кювете, но по достижении определенного значения дальнейшее увеличение чувствительности становится незначительным; одновременно возрастают энергетические потери вследствие сильного ослабления излучения, что затрудняет регистрацию потоков H_k и H_n и уменьшает соотношение сигнал-шум [9].

Помехоустойчивость газофильтрового метода определяется: 1) величиной отношения сигнал-шум; 2) избирательностью по отношению к компонентам атмосферы, полосы поглощения которых попадают в рабочий спектральный интервал. Аппаратурная погрешность измерений, связанная в первую очередь с шумом приемника излучения, может быть минимизирована путем использования приемников с лучшей пороговой чувствительностью и увеличением времени измерения. Погрешность, вызванная влиянием посторонних компонентов атмосферы (спектральные помехи), таким способом минимизирована быть не может.

Грубый выбор положения оптического фильтра, выделяющего рабочий спектральный интервал $\lambda_1 \div \lambda_2$, определяется наличием полос поглощения SO₂ в «окнах прозрачности» атмосферы. В ИК-области в «окна прозрачности» попадают колебательно-вращательные полосы поглощения SO₂ с центрами около 4,0 и 8,7 мкм, в ближней УФ-области — длинноволновый край электронно-колебательно-вращательной полосы $\tilde{A} \rightleftharpoons \tilde{X}$.

Для вывода о возможности использования газофильтрового метода для измерения общего содержания SO₂ необходимо рассмотреть его чувствительность и помехоустойчивость при оптимальных параметрах. Определение оптимальных параметров было проведено путем численного моделирования. В качестве зондирующего излучения рассматривалось прямое излучение Солнца, при проведении градуировки — излучение искусственного источника. Выходной сигнал газофильтрового радиометра рассчитывался в зависимости от общего содержания SO₂ в атмосфере для различных состояний атмосферы при различных параметрах устройства с использованием банков спектральных данных [10–12] по формуле

$$Q = 1 - \frac{H_n}{H_k} = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda) \tau_{\phi}(\lambda) \tau_k(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_c(\lambda) \tau_{\phi}(\lambda) \tau_{\text{атм}}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где I_0 — спектральная облученность, создаваемая на входе радиометра искусственным источником излучения; I_c — спектральная облученность, создаваемая Солнцем на входе радиометра; $\tau_{\phi}(\lambda)$ — коэффициент пропускания фильтра, выделяющего полосу поглощения диоксида серы; $\tau_{\text{атм}}(\lambda)$ — коэффициент

пропускания атмосферы; $\tau_k(\lambda)$ — коэффициент пропускания корреляционной кюветы; λ — длина волны; λ_1 — нижняя граница интервала спектральной чувствительности устройства, λ_2 — верхняя граница интервала спектральной чувствительности устройства.

Как показали результаты расчетов, наиболее высокая чувствительность достигается при использовании оптического фильтра с прямоугольной формой контура. На рис. 2 показаны градуировочные кривые в УФ- и ИК-областях при различных наполнениях корреляционной кюветы и прямоугольном контуре оптического фильтра.

Как видно из рис. 2, наилучшая чувствительность достигается при использовании полосы поглощения, расположенной в УФ-области. Значение выходного сигнала при фоновом содержании SO_2 в атмосфере равно приблизительно 0,0005 при измерении по наклонной трассе (при угле Солнца над горизонтом 30°) и поглощающей массе SO_2 в корреляционной кювете 1 атм·см. При таком наполнении кюветы и использовании стандартного телескопа поток излучения, приходящего на приемник, на $4\div 8$ порядков превышает пороговую чувствительность стандартных приемников излучения, что позволяет говорить о достаточной чувствительности газофильтрового метода при измерениях в УФ-области спектра. Чувствительность при использовании полос, расположенных в ИК-области, более чем на порядок ниже, однако возможность их использования не исключается и зависит от пороговой чувствительности устройства.

Поскольку выходной сигнал представляет собой отношение потоков излучения, его величина не зависит от ослабления компонентами атмосферы, спектр ослабления которых слабо зависит от длины волны в рабочем спектральном интервале. Коэффициент ослабления аэрозоля можно считать практически не зависящим от длины волны в рабочем спектральном интервале, поэтому аэрозольное рассеяние не оказывает существенного влияния на значение выходного сигнала. Молекулярное рас-

сеяние является постоянным и известным и может быть учтено при обработке сигнала.

Основной спектральной помехой является селективное поглощение газообразными веществами, содержание которых в атмосфере может меняться. К таким веществам относятся озон, полоса поглощения которого в УФ-области (полоса Хартли) перекрывается с полосой поглощения диоксида серы $\tilde{A} \rightleftharpoons \tilde{X}$, и водяной пар, линии поглощения которого попадают в полосы поглощения диоксида серы с центрами около 4 и 8,7 мкм. Интенсивность линий поглощения SO_2 в полосах 4 и 8,7 мкм намного больше интенсивности поглощения H_2O , но содержание H_2O в атмосфере может намного превышать содержание SO_2 . Избирательность газофильтрового метода в данном случае низкая. Как показали результаты численного моделирования, погрешность измерения общего содержания SO_2 в атмосфере на фоновом уровне может превышать 100%. Учитывая низкую чувствительность и избирательность газофильтрового метода при измерениях в ИК-области, целесообразно рассмотреть возможность минимизации спектральных помех при измерениях в УФ-области.

Основными спектральными помехами при измерении общего содержания SO_2 в атмосфере в УФ-области являются: 1) отличие спектра излучения Солнца от спектра излучения источника, используемого при градуировке; 2) наличие в атмосфере озона, спектр поглощения которого в рассматриваемом диапазоне селективен, а суммарное содержание в вертикальном столбе атмосферы в средних широтах может изменяться от 0,2 до 0,45 атм·см.

Спектр излучения Солнца за пределами атмосферы Земли известен и может быть учтен при обработке сигнала.

Возможность минимизации погрешности, вызванной изменением содержания озона в атмосфере, рассматривалась в [13–15]. Описанные способы реализуются для измерений содержания SO_2 в промышленных выбросах и загрязненной атмосфере.

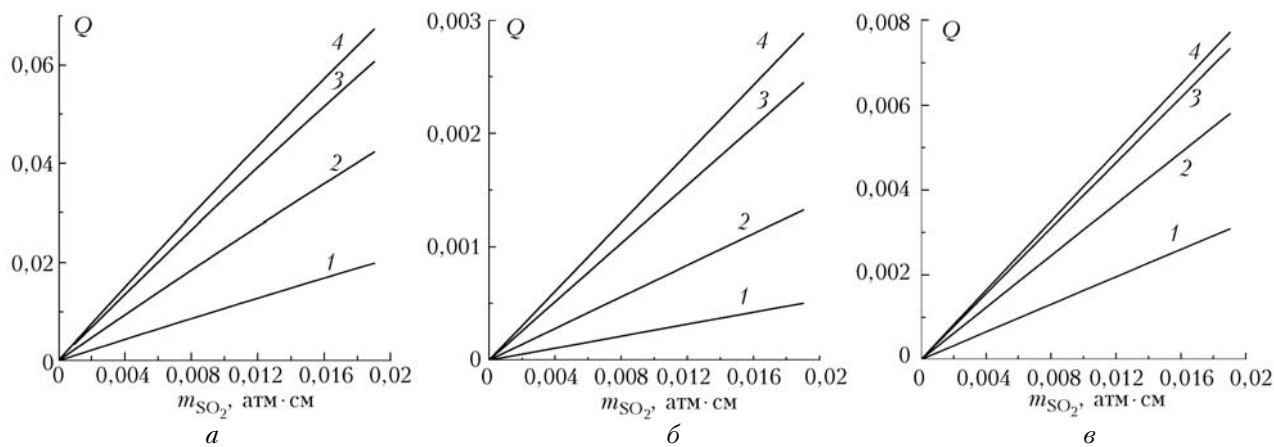


Рис. 2. Зависимости значения выходного сигнала Q газофильтрового радиометра от поглощающей массы SO_2 в атмосфере m_{SO_2} в УФ-области (304,5–309,5 нм) (а), в ИК-области в полосе 4 мкм (б) и 8,7 мкм (в) при различном содержании SO_2 в корреляционной кювете: а — $m_k = 0,1$ (1), 0,3 (2), 1 (3), 3 атм·см (4); б, в — $m_k = 1$ (1), 3 (2), 10 (3), 30 атм·см (4)

Проведенное нами численное моделирование рассматривает возможность минимизации погрешности, вызванной изменением содержания озона, при измерении общего фоновое содержание SO_2 в незагрязненной атмосфере. При проведении численного расчета были выбраны прямоугольный контур оптического фильтра и поглощающая масса SO_2 в корреляционной кювете $1 \text{ атм} \cdot \text{см}$, обеспечивающие оптимальную чувствительность. Положение и полуширина оптического фильтра в пределах рассматриваемого спектрального диапазона (ближняя УФ-область) и содержание озона в атмосфере варьировались.

Как показали результаты расчета, погрешность измерения общего содержания SO_2 , вызванная изменением содержания озона, существенно зависит от положения и полуширины оптического фильтра. При произвольном выборе положения и полуширины фильтра значение выходного сигнала при среднем содержании O_3 в атмосфере может на порядок и более отличаться от значения выходного сигнала при минимальном или максимальном содержании O_3 в атмосфере, что делает измерения невозможными. В то же время при оптимальном выборе параметров оптического фильтра погрешность составляет 100% при фоновом содержании SO_2 в атмосфере и быстро уменьшается с увеличением содержания SO_2 .

Наличие спектральных участков, в которых значение выходного сигнала слабо зависит от содержания O_3 , объясняется видом зависимости выходного сигнала от поглощающей массы O_3 в отсутствие в атмосфере SO_2 . Различное взаимное расположение спектров поглощения O_3 и SO_2 в различных спектральных участках ведет к различному поведению зависимости значения выходного сигнала от содержания O_3 . Оптимальными с точки зрения минимизации спектральных помех, связанных с изменением содержания O_3 , являются спектральные участки, в которых в отсутствие в атмосфере SO_2 при поглощающих массах O_3 , соответствующих его естественному содержанию в атмосфере, величина выходного сигнала: 1) мало отличается от нуля или 2) лежит в районе экстремума. Первый вариант осуществляется в узких спектральных интервалах и требует использования оптических фильтров с малой полушириной и точным заданием контура, полуширины и положения центра. Параметры фильтра являются оптимальными, если диапазон изменения поглощающей массы O_3 в атмосфере лежит в районе экстремума зависимости. Выбор оптимальных положения и полуширины оптического фильтра может быть сделан не единственным образом.

На рис. 3 показана зависимость выходного сигнала от поглощающей массы SO_2 в атмосфере при среднем, минимальном и максимальном содержании O_3 для одного из оптимальных рабочих спектральных участков 304,5–309,5 нм. Видно, что погрешность при фоновом содержании SO_2 в атмосфере при измерениях по наклонной трассе составляет 100%.

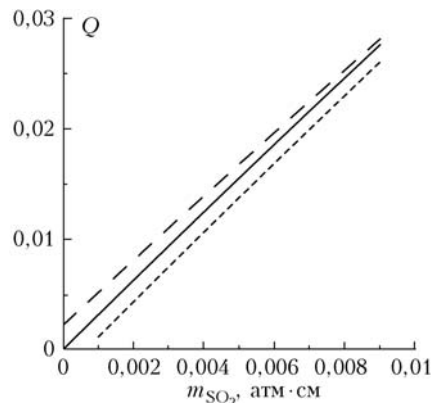


Рис. 3. Зависимости значения выходного сигнала Q газофильтрового радиометра от поглощающей массы SO_2 в атмосфере m_{SO_2} при среднем (сплошная линия), минимальном (пунктирная линия) и максимальном (штриховая линия) содержании O_3 в атмосфере (спектральный участок 304,5–309,5 нм)

Учет влияния мешающих примесей

Дальнейшее уменьшение погрешности измерения общего содержания SO_2 могло бы быть достигнуто путем учета реального содержания озона в атмосфере в момент измерений. Для этого можно одновременно с измерением содержания SO_2 проводить измерение общего содержания O_3 с помощью озонометра. Однако, очевидно, это не всегда представляется возможным. Оценку общего содержания озона в атмосфере можно провести и при помощи газофильтрового устройства путем использования дополнительного оптического фильтра, выделяющего спектральный участок, в котором озон поглощает гораздо сильнее, чем в рабочем спектральном участке. Нами был выбран участок 297,5–302,5 нм, в котором имеет место высокая чувствительность при измерении поглощающей массы озона.

Поскольку сечения поглощения O_3 в дополнительном спектральном участке гораздо больше, чем сечения поглощения SO_2 , влиянием изменения содержания SO_2 на величину выходного сигнала можно пренебречь для грубого измерения общего содержания озона в атмосфере. Результаты численного моделирования показали, что погрешность в измерении поглощающей массы O_3 , вызванная спектральными помехами, не превышает 30%, что при измерении поглощающей массы SO_2 с использованием оптимального рабочего спектрального интервала 304,5–309,5 нм ведет к погрешности не более 10%.

В настоящее время существуют возможности изготовления фильтров с контуром, близким к прямоугольному [16, 17]. По результатам численного моделирования использование реального оптического фильтра с шириной на уровне половины максимального пропускания от 304,5 до 309,5 нм ведет к погрешности около 30%.

Результаты расчетов проиллюстрированы на рис. 4 для содержания O_3 в атмосфере $0,3 \text{ атм} \cdot \text{см}$ и оптимального прямоугольного фильтра. Сплошной

линией показано значение выходного сигнала в зависимости от поглощающей массы SO_2 в атмосфере в предположении, что поглощающая масса O_3 в атмосфере определена точно; штриховой линией показано значение выходного сигнала при максимальной погрешности определения поглощающей массы O_3 в атмосфере.

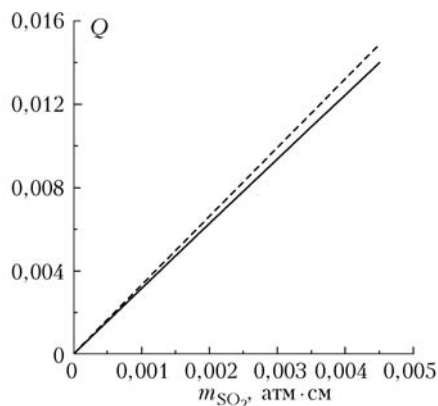


Рис. 4. Зависимости значения выходного сигнала Q газофильтрового радиометра от поглощающей массы SO_2 в атмосфере m_{SO_2}

Следует отметить, что только сочетание обоих подходов (выбор оптимальных параметров фильтра и учет влияния озона) ведет к существенному уменьшению погрешности при измерении общего содержания SO_2 . Наименьшая погрешность, которую удастся достичь путем выбора оптимальных параметров фильтра, выделяющих полосу поглощения SO_2 , без оценки содержания O_3 , составляет около 100%. С другой стороны, при параметрах фильтра, выбранных не оптимальным образом, погрешность в определении поглощающей массы O_3 ведет к погрешности более 100% при определении поглощающей массы SO_2 .

Заклучение

Сочетание выбора оптимальных параметров фильтра и учета влияния озона в газофильтровом методе позволяет проводить измерения общего содержания SO_2 в атмосфере на уровне фонового содержания в незагрязненной атмосфере и выше с погрешностью, вызванной спектральными помехами, не более 30%. Таким образом, газофильтровый метод с применением разработанного способа выбора оптимальных параметров фильтра и учета влияния мешающих примесей может использоваться в тех областях, где ранее считался непригодным из-за низкой чувствительности или помехоустойчивости, в частности в измерениях общего содержания диоксида серы в вертикальном столбе атмосферы.

N.S. Metelskaya, V.P. Kabashnikov. Gas filter method in the monitoring of SO_2 content in the atmosphere.

Numerical estimation of the theoretical response of the gas filter instrument for measurements of the total column amount of SO_2 in the atmosphere has been made. The sensitivity of the gas filter instrument for measurements of the SO_2 total column, using direct solar radiation in IR and UF spectral regions has been investigated. The effect of interfering species has been analysed. The technique to reduce the effect of ozone interfering has been developed. The results of the computations show the possibility of using the passive optical gas filter method for remote sounding of the total atmospheric column of SO_2 in the unpolluted atmosphere. The maximal error, caused by species interference, is less than 30%.

1. *SCIAMACHY on ENVISAT* [Electronic resource] / Institute of Environmental Physics (IUP) – Institute of Remote Sensing (IFE). URL: <http://www.iup.uni-bremen.de/sciamachy/index.html>
2. *Geffen J., Roozendaal M., Rix M., Valks P.* Initial validation of GOME-2 GDP 4.2 SO_2 total columns (OTO/ SO_2) [Electronic resource]. URL: http://wdc.dlr.de/sensors/gome2/TN-IASB-GOME2-O3MSAF-ORR-B_SO2-v1r1.pdf
3. *Krotkov N.A., Yang K., Carn S.A., Krueger A.* EOS aura ozone monitoring instrument (OMI) [Electronic resource] // Goddard Space Flight Center. 2006. December 20. URL: <http://avdc.gsfc.nasa.gov/index.php?site=380914596>
4. *Acton L.L., Griggs M., Hall G.D., Ludwig C.B., Malkmus W., Hesketh W.D., Reichle H.* Remote measurement of carbon monoxide by a gas filter correlation instrument // AIAA J. 1973. V. 11. N 7. P. 899–900.
5. *Ward T.V., Zwick H.H.* Gas cell correlation spectrometer: GASPEC // Appl. Opt. 1975. V. 14. N 12. P. 2896–2904.
6. *Davies J.H., Barringer A.R., Dick R.* Gaseous correlation spectrometric measurements // Optical and laser remote sensing. Berlin: Springer-Verlag, 1983. P. 90–96.
7. *Tolton B.T., Drummond J.R.* Measurements of the atmospheric carbon monoxide column with a ground-based length-modulator radiometer // Appl. Opt. 1999. V. 38. N 10. P. 1897–1909.
8. *Баландин С.Ф., Старновский С.А., Шишигин С.А.* Анализ возможного применения метода корреляции газовых светофильтров для измерения содержания метана в атмосфере со спутника // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 10. С. 897–901.
9. *Кабашников В.П., Курсков А.А., Макаревич Н.С.* К теории метода недисперсионной корреляционной спектроскопии // Ж. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 6. С. 965–970.
10. *The HITRAN database* [Electronic resource]. 2009. Sept. 18. URL: <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN>
11. *Molspec group homepage* [Electronic resource] // Institute of Environmental Physics. URL: <http://www.iup.uni-bremen.de/gruppen/molspec/>
12. *Mayer B., Hamann U., Emde C., Kylling A.* LibRadtran - library for radiative transfer [Electronic resource]. 2008. Dec. 24. URL: <http://www.libradtran.org/doku.php>
13. *Николаев А.Н.* Метрологические характеристики корреляционного недисперсионного радиометра с газовыми фильтрами // Дистанционный мониторинг загрязнения атмосферы и выбросов. М.: Гидрометеониздат, 1991. Вып. 78. С. 68–80.
14. *Beloborodov V.V.* Method of spectral compensation // Appl. Opt. 2002. V. 41. N 18. P. 3517–3522.
15. *Кабашников В.П., Метельская Н.С.* Помехоустойчивость пассивного метода недисперсионной корреляционной спектроскопии при определении содержания SO_2 в атмосфере // Ж. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 4. С. 525–529.
16. *Optical filters* // Newport corporation: [сайт]. URL: <http://www.newport.com/Optical-Filters/365153/1033/catalog.aspx>
17. *Каталог светофильтров* // Фотооптик-фильтры: [сайт]. URL: <http://www.photoptic-filters.com>