

Ал.В. Капитанов, Ан.В. Капитанов, Н.Д. Смирнов

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИДАРОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ АЗОТНОГО ЦИКЛА В ФОТОХИМИЧЕСКОМ СМОГЕ**

Установлен минимальный набор компонентов: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> и O<sub>3</sub>, описывающий суточный цикл окислов азота в загрязненной тропосфере. Показана возможность пространственно-разрешенных измерений концентраций NO<sub>3</sub> лидаром. Определены необходимые параметры лидара дифференциального поглощения для комплексных измерений концентраций NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> и O<sub>3</sub> и относительного распределения аэрозоля с целью изучения механизма образования фотохимического смога.

Химический цикл окислов азота играет определяющую роль в образовании фотохимического смога, детальный механизм образования которого в настоящее время неясен [1]. В относительно мало загрязненном воздухе также происходят процессы, характерные для условий развитого фотохимического смога [2]. До недавнего времени основное внимание при изучении азотного цикла в нижней тропосфере уделялось оксиду и диоксиду азота и озону. Однако последние исследования ночной химии окислов азота показали важность определения содержания NO<sub>3</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в тропосфере [3, 4]. Анализ экспериментальных работ [3, 4, 5], использующих трассовые оптические методы определения концентраций NO, NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub>, показывает их неприменимость в условиях городской атмосферы ввиду неоднородности распределения компонентов в сочетании с неомогенностью реакций в областях выбросов в атмосферу. Кроме того, при изучении химического цикла окислов азота необходимо проводить одновременные измерения концентраций нескольких компонентов за время порядка нескольких минут, что соответствует времени химически замороженной атмосферы. Наиболее перспективным при решении этой задачи представляется применение лидаров.

В настоящей статье рассматривается возможность применения лидара дифференциального поглощения для измерения концентраций NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> и O<sub>3</sub> в целях изучения суточного цикла окислов азота в смоге городов.

Основным антропогенным источником окислов азота в атмосфере являются реакции горения, при которых окисление атмосферного азота приводит к образованию оксида азота, дальнейшее окисление которого в тропосфере приводит к образованию других окислов.

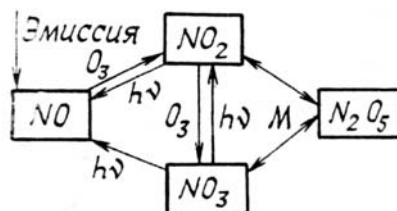


Рис. 1. Основные реакции химического цикла окислов азота в тропосфере

На рис. 1 представлены основные реакции химического цикла окислов азота, выбранные с учетом констант скоростей реакций и реальных концентраций компонентов в нижней тропосфере.

В реакциях окисления NO до NO<sub>2</sub> и NO<sub>2</sub> до NO<sub>3</sub> участвует озон, который также является одним из токсичных компонентов смога. Стрелки с надписью *hν* обозначают фотолитические реакции, идущие в присутствии солнечного света. В реакции образования и распада N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>



участвует молекула *M* (обычно азота или кислорода), не изменяющаяся химически.

Днем фотолитические реакции распада NO<sub>3</sub> идут быстрее реакции его образования [6], а между концентрациями NO, NO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub> устанавливается псевдоравновесное состояние в реакциях фотолиза NO<sub>2</sub> и окисления NO озонном [1], поэтому днем необходимо измерять концентрации NO, NO<sub>2</sub> и O<sub>3</sub>. Ночью, в отсутствие фотолитических реакций, основными компонентами являются NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и O<sub>3</sub>. Так как между концентрациями окислов азота устанавливается равновесие в реакции (1), то для понимания ночной химии окислов азота необходимо измерять ход концентраций O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub> или N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Набор реакций и основных компонентов одинаков в определенное время суток (днем или ночью), но ход концентраций компонентов непосредственно связан с их ходом в предыдущий период

суток. При изучении городских загрязнений значение этой связи особенно велико, что объясняется цикличностью антропогенных выбросов в атмосферу.

Таким образом, полную информацию о химической трансформации окислов азота может дать только изучение их суточного цикла.

Суточный ход концентраций компонентов в основном повторяется, но существуют и значительные отличия, которые не объясняет модель взаимных превращений окислов азота, приведенная на рис. 1.

Это различие обусловлено не только разницей в мощности антропогенных источников и метеорологических, но также наличием стоков и каналов трансформации окислов азота за счет реакций с другими компонентами, основными из которых являются CO, SO<sub>2</sub>, органические соединения, водяной пар и капли [4, 5, 6]. Изучение суточного цикла окислов азота позволит определить основные из этих каналов. Наиболее просто учесть влияние температуры и влажности, т. к. можно ограничиться их локальными измерениями [3, 5].

Принцип лидара дифференциального поглощения (ЛДП) основывается на сильной зависимости сечения поглощения исследуемого газа в окрестности линии или полосы поглощения от длины волны. Минимально измеримые концентрации компонентов  $N_{\min}$  оцениваются по формуле [7]

$$N_{\min} = \frac{1}{2\Delta\sigma\Delta R} \ln\left(1 + \frac{\Delta E}{E}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta\sigma$  — дифференциальное сечение поглощения исследуемого компонента на длинах волн зондирования;  $\Delta R$  — длина строба зондирования;  $\Delta E/E$  — относительная погрешность определения сигнала. Метод с использованием ЛДП наиболее легко реализуется в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра. Для изучения суточного цикла окислов азота предполагается измерять концентрации O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub>, которые имеют сильные полосы поглощения в этой области спектра, а концентрацию N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливать по двум последним, т.к. в его спектре поглощения нет линий, пригодных для измерения данным методом. Рассмотрим детально возможность применения ЛДП для зондирования выбранных компонентов.

Радикал NO<sub>3</sub> имеет линию поглощения с максимумом на длине волны 662 нм и полушириной около 3 нм. Для резонансной длины волны  $\lambda_0 = 662$  нм и длины волны на крыле линии поглощения  $\lambda_{\omega} = 660$  нм дифференциальное сечение поглощения NO<sub>3</sub>  $\Delta\sigma = 1,47 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> [8]. Единственным конкурирующим поглотителем в данной области спектра является водяной пар, но его поглощение на выбранных длинах волн мало, и может быть легко учтено [3]. При оценке минимально-измеримой концентрации NO<sub>3</sub> по формуле (2) погрешность определения сигнала ( $\Delta E/E$ ) принималась равной 0,002, что достижимо для существующих в настоящее время установок [9] при использовании оптимальных методов математической обработки лидарного сигнала. При  $\Delta R = 300$  м минимально измеримая концентрация NO<sub>3</sub> равна 90 ppt. Пиковые концентрации NO<sub>3</sub> ночью в загрязненной атмосфере достигают значений более 400 ppt [10], что позволяет рассчитывать на пространственно-разрешенные измерения концентраций NO<sub>3</sub>. Дальность зондирования при этом может достигать нескольких километров [11].

Измерения концентраций O<sub>3</sub> ЛДП обычно проводятся в области ближнего ультрафиолета. При этом основную трудность представляет учет большого числа конкурирующих поглотителей, а также большая дисперсия аэрозольной поправки при обычно используемой разнице длин волн зондирования, составляющей около 15 нм [12]. При проведении измерений в фотохимическом смоге важность учета этих двух факторов значительно возрастает.

Конкурирующими поглотителями для озона в фотохимическом смоге являются следующие компоненты: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, HNO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и ПАВ [20, 21, 22]. Основными из перечисленных компонентов являются SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O с типичными концентрациями 100, 20, 100 ppb 2000 ppb соответственно [3, 4, 5, 6]. При типичной концентрации O<sub>3</sub> — 100 ppb, суммарный вклад остальных конкурирующих поглотителей не превышает 0,1% от поглощения озоном. Так как в предлагаемой работе концентрации NO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O будут непосредственно измеряться, а профиль концентрации N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> восстанавливаться из измерений NO<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub>, вклад этих поглотителей может быть учтен. Таким образом, единственным неучтенным поглотителем остается SO<sub>2</sub>. Сечение поглощения O<sub>3</sub> в области 260–290 нм почти линейно убывает с увеличением длины волны [13], поэтому для увеличения дальности зондирования целесообразно выбирать длины волн вблизи 290 нм. На рис. 2 представлены спектральные зависимости поглощения O<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub> в области 260–310 нм [13, 14]. Длины волн  $\lambda_0 = 288,3$  и  $\lambda_{\omega} = 289,2$  нм для озона выбраны таким образом, что дифференциальное сечение поглощения SO<sub>2</sub> практически равно нулю, а дифференциальное сечение поглощения O<sub>3</sub>  $\Delta\sigma$  равно  $1,7 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>. Этот выбор длин волн с разницей  $\lambda_{\omega} - \lambda_0 = 0,9$  нм позволяет пренебречь аэрозольной поправкой при достаточно большом дифференциальном сечении поглощения озона. При  $\Delta R = 300$  м и  $(\Delta E/E) = 0,002$  оценка предельно измеримой концентрации O<sub>3</sub> по формуле (2) 8 ppb. Пространственно-разрешенное зондирование O<sub>3</sub> в этой области спектра возможно на расстоянии в несколько километров.

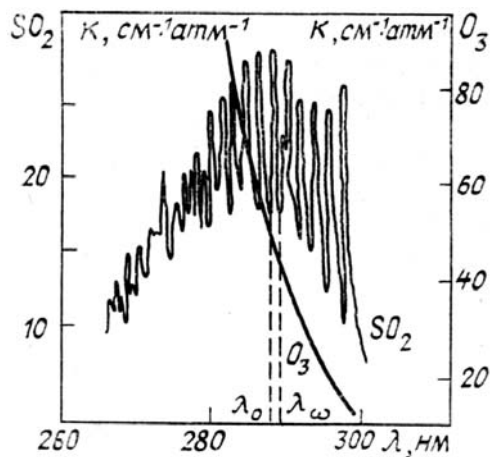


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения  $\text{SO}_2$  [14] и  $\text{O}_3$  [13] в области 260–310 нм

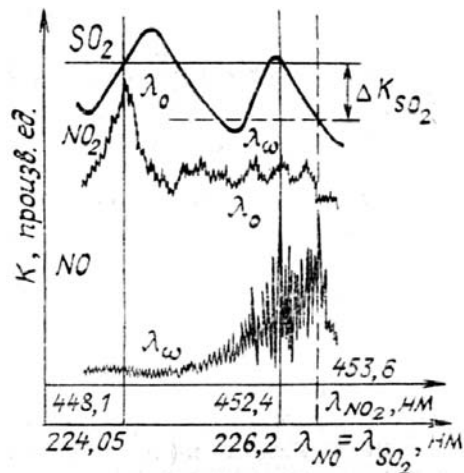


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициентов поглощения  $\text{SO}_2$  [16] и  $\text{NO}$  [9] в области 226 нм, и  $\text{NO}_2$  в области 450 нм [9]

Для измерения  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  предлагается схема, аналогичная описанной в [9]. На рис. 3 представлены спектральные зависимости поглощения  $\text{NO}_2$  в области 450 и  $\text{NO}$  в области 226 нм. Для зондирования  $\text{NO}_2$  в [9] используется излучение лазера на красителе на длинах волн  $\lambda_0 = 448,1$  нм и  $\lambda_\omega = 453,6$  нм, удвоение частоты которого на кристалле  $\text{ВВО}$  [15] дает излучение на длинах волн  $\lambda_\omega = 224,05$  и  $\lambda_0 = 226,8$  нм, для зондирования  $\text{NO}$ . Однако такой выбор длин волн не позволяет проводить измерений  $\text{NO}$  в реальной атмосфере из-за наличия конкурирующих поглотителей. Для  $\text{NO}$  в области 226 нм конкурирующими поглотителями являются  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$ . Спектр поглощения  $\text{SO}_2$  в области 226 нм [16] также представлен на рис. 3. Для длин волн, используемых в [9], при типичных для смога концентрациях  $\text{SO}_2$  — 100 ppb и  $\text{NO}$  — 30 ppb, дифференциальные коэффициенты поглощения  $\Delta k$  этих компонентов равны соответственно  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  и  $3,15 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ . Для измерения концентраций  $\text{NO}$  при таком выборе длин волн необходимо одновременное измерение концентраций  $\text{SO}_2$ . В настоящей статье для зондирования  $\text{NO}$  предлагается использовать излучение с длинами волн  $\lambda_0 = 226,2$  и  $\lambda_\omega = 224,05$  нм. При этом дифференциальный коэффициент поглощения  $\text{SO}_2$  уменьшается до  $0,4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , а  $\text{NO}$  увеличивается до  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ , т.е. вклад поглощения  $\text{SO}_2$  в измерение поглощения  $\text{NO}$  составит около 10%, что позволит не измерять непосредственно  $\text{SO}_2$  при определении концентрации  $\text{NO}$ . Озон в области 225 нм имеет непрерывный спектр поглощения. Дифференциальный коэффициент поглощения озона на этих длинах волн, при типичной его концентрации 100 ppb, имеет значение около  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  [13]. Поглощение  $\text{O}_3$  составляет около 50% поглощения  $\text{NO}$ , т.е. при измерениях концентраций  $\text{NO}$  необходимо учитывать поглощение озоном. В настоящей работе предполагается непосредственное измерение концентраций озона, и его вклад в поглощение излучения будет учитываться. Дифференциальный коэффициент поглощения  $\text{NH}_3$ , при его типичной концентрации 10 ppb, на этих длинах волн равен  $2 \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-1}$  [17], что позволяет пренебречь его присутствием в зондируемой области.

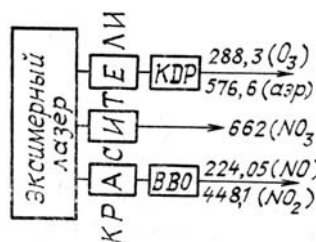


Рис. 4. Принципиальная схема блока излучателя лазера дифференциального поглощения для зондирования  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$  и аэрозоля

При значении предельно-измеримой концентрации  $\text{NO}$ , равном поправке на поглощение  $\text{SO}_2$  3 ppb, и  $\Delta\sigma = 4,6 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$  по формуле (2) получим значение  $(\Delta E/E) \approx 0,02$ . Максимальная дальность зондирования в этой области спектра определяется поглощением молекулярного кислорода и сильным рэлеевским рассеянием. По оценкам эта величина составляет около 1 км, что согласуется с экспериментальным результатом [9]. Дифференциальное сечение поглощения  $\text{NO}_2$   $\Delta\sigma$  на длинах волн  $\lambda_0 = 448,1$  и  $\lambda_\omega = 452,4$  нм равно  $2,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$  [18]. Основную трудность при таком зондировании  $\text{NO}_2$  представляет большая дисперсия аэрозольной поправки, связанная с большой разницей длин волн зондирования в 4,3 нм. Оценка аэрозольной поправки для  $\text{NO}_2$  на данных длинах волн в усло-

виях загрязненной городской атмосферы, проведенная по методике [12], дает примерно 10 ppb. При значении минимально измеримой концентрации  $\text{NO}_2$ , равном аэрозольной поправке — 10 ppb, по формуле (2) получим  $(\Delta E/E) \approx 0,003$ . Дальность зондирования  $\text{NO}_2$  на длинах волн в области 450 нм может достигать нескольких километров [11].

Для проведения комплексных измерений концентраций  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_3$  предлагается принципиальная схема лидара дифференциального поглощения, излучатель которого состоит из двух симметричных блоков, действующих синхронно, каждый из которых служит для получения излучения на одной из длин волн выбранной пары для каждого из исследуемых компонентов. Принципиальная схема одного из блоков показана на рис. 4. Для зондирования  $\text{NO}_3$  используется излучение лазера на красителе с длиной волны 662 нм (на другом блоке — 660). Для зондирования  $\text{O}_3$  на длине волны 288,3 нм (289,2) используется излучение лазера на красителе с последующим удвоением частоты на кристалле КДП. Для зондирования  $\text{NO}_2$  используется излучение лазера на красителе с длиной волны 448,1 нм (452,4), удвоение частоты которого на кристалле ВВО дает излучение с длиной 224,05 нм (226,2) для зондирования  $\text{NO}$ . Накачка лазеров на красителе в каждом блоке осуществляется эксимерным лазером на  $\text{XeCl}$ . Предлагаемая схема позволит получать лазерные импульсы на  $\lambda_0$  и  $\lambda_{\infty}$  для определенного компонента в пределах времени замороженной атмосферы — порядка 1 мс [11]. Последовательное переключение излучения эксимерных лазеров накачки на разные красители позволит проводить одновременные измерения концентраций всех четырех компонентов за характерное время химически замороженной атмосферы — порядка нескольких минут.

Анализ сигнала обратного рассеяния на нерезонансных длинах волн  $\lambda_{\infty} = 452,4$  — для  $\text{NO}_2$ ,  $\lambda_{\infty} = 660$  нм — для  $\text{NO}_3$  и на удвоенных длинах волн зондирования озона 578,4 и 576,6 нм позволит восстанавливать относительное распределение аэрозоля по трассе в каждом измерении [7]. Области повышенного содержания аэрозоля можно рассматривать как возможные области с повышенной неомогенностью реакций [19].

При проведении комплексных измерений по указанным четырем компонентам максимальная дальность зондирования  $L$  будет ограничена дальностью зондирования  $\text{NO}$  — около 1 км. Для  $L = 1$  км были оценены параметры лидарной установки, необходимые для получения указанных значений  $N_{\min}$  исследуемых компонентов. Оценка проводилась с использованием уравнения лазерной локации [11]. При эффективной площади приемника  $0,1 \text{ м}^2$  и частоте повторения импульсов 20 Гц для зондирования  $\text{NO}$  и  $\text{O}_3$  необходимые энергии выходного излучения в импульсе составляют 5 мДж, для  $\text{NO}_2$  30 и для  $\text{NO}_3$  10 мДж. Выходная энергия эксимерного лазера должна составлять около 100 мДж в импульсе. При указанных параметрах время измерения концентраций всех четырех компонентов на километровой трассе с разрешением по дальности 50 м составит около 10 мин, что сравнимо с временем химически замороженной атмосферы. Таким образом, предлагаемая схема лидарной установки с указанными параметрами позволит проводить комплексные измерения  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_3$  и аэрозоля с целью изучения суточного цикла окислов азота в фотохимическом смоге.

1. Бримблкумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
2. Дмитриев М.Т. // Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы. Т. III. М.: Гидрометеоздат, 1981. С. 96–102.
3. Platt U., Perner D., Schroeder T., Kessler C., Toenissen A. // J. Geoph. Res. 1981. V. 86. № C12. P. 11, 965.
4. Platt U., Perner D. // Geoph. Res. Lett. 1980. V. 7. № 1. P. 89.
5. Platt U.F., Winer A.M., Biermann H.Y., Atkinson R. and Pitts J.N. // Envir. Sci. Technol. 1984. V. 18. № 5. P. 365.
6. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 375 с.
7. Camagni P., Sandroni S. Optical remote sensing of air pollution. Amsterdam. Netherlands: Elsevier, 1984. P. 422.
8. Davidson J.A., Shetter R.E., Anderson B.A. and Calvert J.G. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 23. P. 5858.
9. Kölsh H.J., Raivoux P., Wolf J.P., Wöste L. // Appl. Optics. 1989. V. 28. № 11. P. 2052.
10. Atkinson R., Wallington T.J., Winer A.M., Pitts J.N. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 21. P. 5393.
11. Хинкли Э. Д. Лазерный контроль атмосферы. М.: Мир, 1979, 416 с.
12. Browell E.V., Ismail S. and Shipley S.T. // Appl. Opt. 1985. V. 24. № 17. P. 2827.
13. Справочник по геофизике. М.: Наука, 1965. 571 с.
14. Metter H.D. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. № 4. P. 1784.
15. Miyazaki K., Sakai H., Sato T. // Optics Lett. 1986. V. 11. № 12. P. 797.
16. Warneck P., Marmo F.F., Sullivan J.O. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 4. P. 1132.
17. Thompson B.A., Harteck P., Reeves R.R. // J. Geoph. Res. 1963. V. 68. № 24. P. 6431.
18. Takeuchi N., Shimizu H., Kuda M.O. // Appl. Opt. 1978. V. 17. № 17. P. 2734.
19. Heikes B.G., Thompson A.M. // J. Geophys. Res. 1983. V. 88. № C15. P. 10, 883.
20. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоздат, 1980. 290 с.
21. Климкин В.М., Федорищев В.Н. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. № 2. С. 220.
22. Stockwell W.C., Calvert J.C. // J. Photochem. 1978. V. 8. № 1. P. 193.

**A. I. V. Kapitanov, A. N. V. Kapitanov, N. D. Smirnov. On the Possibility of Using a Lidar for Studying the Nitrogen Cycle in a Photochemical Smog.**

A minimum set of components: NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> describing in the nitrogen oxides daily cycle in the polluted troposphere is determined. The possibility of making space-resolved lidar measurements of NO<sub>3</sub> concentrations is shown. Determined are the necessary DIAL parameters for making the combined measurements of NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub> and O<sub>3</sub> concentrations and of the aerosol relative distribution aimed at investigation of the photochemical smog formation mechanism.