

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.508.953:551.510.41

С.С. Хмелевцов, В.А. Коршунов, А.М. Вдовенков

Ультрафиолетовый трассовый газоанализатор ДОАС-4Р

НПО «Тайфун», г. Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 26.04.2002 г.

Описывается ультрафиолетовый трассовый газоанализатор, работающий на принципах дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС) в диапазоне длин волн 200 – 460 нм и предназначенный для определения малых концентраций загрязняющих газов в городской атмосфере. Прибор включает ксеноновую лампу, коаксиальный телескоп, ретрорефлектор, монохроматор-спектрограф и диодную линейку в качестве детектора излучения. Управление работой прибора и обработка данных проводятся с помощью персонального компьютера. Банк данных прибора включает 31 газовый компонент, в частности такие повсеместно распространенные газовые примеси, как диоксид серы, диоксид и оксид азота, озон, формальдегид, аммиак, а также ряд моноциклических углеводородов. Минимально детектируемые концентрации составляют от долей до нескольких ppb. Приводятся результаты пробных измерений в г. Обнинске.

Введение

В настоящее время для измерения малых концентраций загрязняющих газов в атмосфере широко применяется метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС). Первые измерения с использованием принципов ДОАС были проведены в конце 1970-х гг. С тех пор этот метод все более широко используется как в научных исследованиях, так и в прикладных работах, связанных с мониторингом газовых загрязнений атмосферы. Анализ принципов ДОАС можно найти в обзорной работе [1]. В широком смысле под дифференциальными методами в спектроскопии понимаются любые измерения, основанные на сравнении спектральных характеристик для двух или нескольких длин волн. В данной работе метод ДОАС понимается в более узком смысле [1] как метод, основанный на представлении спектра поглощения в виде суммы плавной и дифференциальной компонент и на анализе дифференциального спектра поглощения в целом для выбранного диапазона длин волн. При регистрации спектра в высокоточных измерениях методом ДОАС важно исключить любые вариации сигнала, не связанные со спектром поглощения измеряемых газов. Поэтому используются либо быстрое сканирование спектра с помощью движущихся щелей, либо одновременная регистрация всех спектральных компонент выбранного диапазона с помощью многоканального детектора.

По сравнению с обычными контактными методами чисто оптические измерения методом ДОАС обладают целым рядом преимуществ. В частности, не требуется отбора проб и использования расходимых химических материалов, одновременно и в автоматическом режиме может измеряться несколько газовых компонентов, причем время одного измерения обычно составляет всего 2 – 3 мин.

В настоящее время за рубежом разработан ряд коммерческих ДОАС-приборов, предназначенных для

контроля загрязнения атмосферы. В России разработка ДОАС-анализаторов с 1997 г. проводилась Научно-техническим центром «Эридан-1» (г. Обнинск). В настоящей статье приводится краткое описание последней модели газоанализатора ДОАС-4Р, на которую в 2001 г. был получен сертификат Госстандарта России. Обсуждается методология проведения измерений, и приводятся результаты натурных измерений некоторых газовых компонентов атмосферы в Обнинске.

Принцип действия прибора

Газоанализатор предназначен для определения малых концентраций загрязняющих газов в атмосферном воздухе. Используется диапазон длин волн 200 – 460 нм. В зависимости от концентрации газов и спектрального интервала, выбранного в указанном диапазоне, длина трассы может меняться от нескольких метров до 1 км. Внешний вид прибора представлен на рис. 1. Принцип действия газоанализатора иллюстрируется рис. 2.



Рис. 1. Внешний вид трассового газоанализатора ДОАС-4Р

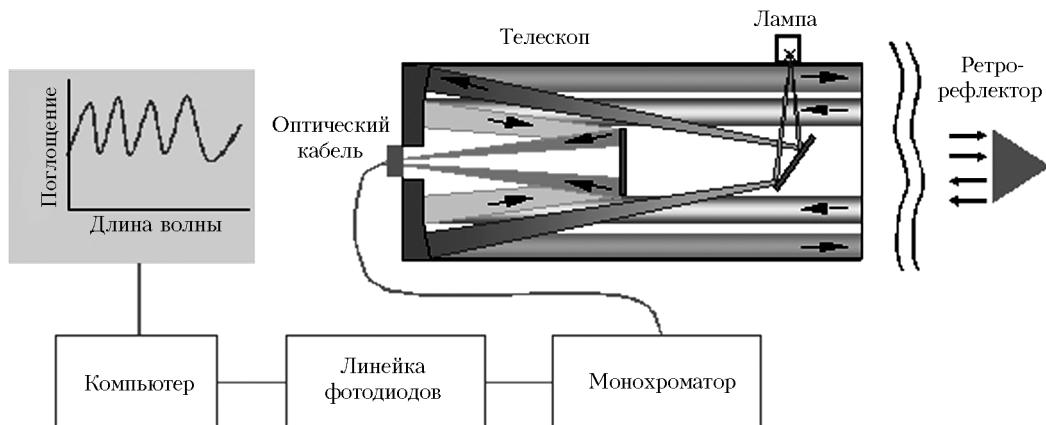


Рис. 2. Принцип действия трассового газоанализатора

Для работы на атмосферной трассе используется телескоп, в котором совмещены передающий и приемный каналы. Телескоп крепится на двухосном поворотном устройстве. Светящееся тело дуги ксеноновой лампы мощностью 150 Вт помещается вблизи фокуса главного сферического зеркала. Плоским поворотным зеркалом и периферийной частью сферического зеркала формируется кольцевой пучок излучения, направляемый по атмосферной трассе на ретрорефлектор. Внутреннее кольцо сферического зеркала используется для приема отраженного ретрорефлектором излучения. С помощью вторичного поворотного зеркала принятое излучение направляется через центральное отверстие в сферическом зеркале на входную апертуру оптико-волоконного световода, расположенную также вблизи фокуса сферического зеркала. По оптическому волоконному кабелю световое излучение попадает на входную щель монохроматора-спектрографа (МС). В плоском поле изображения МС устанавливается линейка фотодиодов, сигнал с которой оцифровывается и поступает в компьютер для дальнейшей обработки. Отметим, что фотодиодная линейка работает при комнатной температуре без охлаждения.

Для регистрации спектра ксеноновой лампы на входную апертуру телескопа надевается крышка, перекрывающая выход излучения на трассу. Внутри крышки в месте соприкосновения приемной и передающей зон телескопа помещается ретрорефлектор, аналогичный тому, что устанавливается на дальнем конце трассы. Ретрорефлектор отражает часть излучения лампы в приемное кольцо сферического зеркала телескопа.

Ниже приводятся основные параметры отдельных блоков прибора. Диаметр главного сферического зеркала телескопа составляет 261 мм, фокусное расстояние – 800 мм. Ретрорефлектор диаметром 60 мм изготавливается из кварца с точностью взаимной ориентации отражающих граней не менее 5". В качестве световода используется кварцевое моноволокно диаметром 200 мкм в защитной оболочке. Важным параметром является равномерность углового распределения излучения на выходе из световода, так как неод-

нородности в угловом распределении могут привести к появлению паразитных структур в получаемом спектральном сигнале [2]. Проведенная проверка показала, что на выходе применяемого световода, установленного в рабочую схему прибора, наблюдается гладкое колоколообразное распределение излучения с полушириной 15°.

Высокоточный МС типа MS-3501 I фирмы SOLAR ТП (г. Минск) имеет относительное отверстие 1 : 3,8 и обратную линейную дисперсию 2,4 нм/мм. В МС используется дифракционная решетка с максимальным отражением на длине волны 275 нм. В плоском поле МС размером 28 × 10 мм устанавливается диодная линейка фирмы Hamamatsu, имеющая 1024 пикселя размером 25 × 500 мкм. С помощью линейки одновременно регистрируется спектр в интервале длин волн 60 нм с разрешением 0,24 нм при ширине щели 100 мкм. Время экспозиции, за которое производится однократная регистрация спектра, может меняться от 10 мс до 5 с. Обычно проводится усреднение по 100 – 1000 экспозициям с общим временем регистрации не более 3 мин. Электронный блок линейки фотодиодов включает аналого-цифровой преобразователь (АЦП). Плата электронного блока вставляется в свободный разъем ISA компьютера. Управление работой прибора осуществляется с помощью компьютера, в том числе предусмотрен полностью автоматический режим проведения измерений с выдачей результатов на линию связи.

Метод измерений

При обработке данных измерений спектр светового сигнала, полученного после прохождения излучения через атмосферную трассу, нормируется на спектр источника излучения и затем разделяется на быстро меняющуюся (дифференциальную) и плавно меняющуюся части [1]. Данное разделение имеет в какой-то мере условный характер и зависит от представления плавно меняющейся компоненты. В настоящей статье принято представление плавно меняющейся части в виде полинома, поэтому та часть рассматриваемой

величины (сигнала, сечения), которая на заданном интервале длин волн представляется в виде полинома, относится к плавной части, остаток – к дифференциальной.

Плавное изменение сигнала учитывает рэлеевское и аэрозольное рассеяние, а также континуальное поглощение газами, присутствующими в атмосфере. Сюда же включаются аппаратные зависимости, например пропускание оптических элементов и спектральная характеристика детектора. Дифференциальная часть в рассматриваемом диапазоне спектра обусловлена поглощением на электронно-колебательных переходах молекул. Наложение отдельных колебательных полос в спектре поглощения создает характерную для каждого газа спектральную кривую поглощения, что позволяет идентифицировать отдельные компоненты газовой смеси и определять их концентрации.

В методе ДООС предполагается, что спектральные зависимости источника излучения и аппаратуры либо не содержат дифференциальной составляющей, либо она полностью исключается в процессе нормировки. По ряду причин, анализ которых выходит за рамки данной статьи, небольшая ($10^{-2} - 10^{-3}$) дифференциальная составляющая такого рода все же присутствует и полного ее исключения при нормировке сигнала на спектр лампы не происходит. Получаемые остатки, наряду с аппаратными шумами, определяют погрешности измерений, в которых имеется как случайная, так и неизвестная систематическая компоненты.

Нормированный сигнал $S(\lambda)$ ДООС-анализатора записывается в виде

$$S(\lambda) = A(\lambda) \int_{-\infty}^{+\infty} G(|\lambda' - \lambda|) T_{O_2}(\lambda') \times \exp \left[- \sum_i \sigma_{gi}(\lambda') C_i L \right] B(\lambda') d\lambda', \quad (1)$$

где $G(|\lambda' - \lambda|)$ – аппаратная функция прибора; $A(\lambda)$ – спектральная чувствительность детектора; C_i – концентрация i -й компоненты газовой примеси; $\sigma_{gi}(\lambda')$ – сечение поглощения i -й компоненты; L – длина трассы, под которой здесь понимается длина светового пути (для двухпроходной схемы – удвоенное расстояние от телескопа до ретрорефлектора); $B(\lambda')$ – плавно меняющаяся часть оптического сигнала на входе в спектрометр; $T_{O_2}(\lambda') = \exp[\sigma_{O_2}(\lambda') C_{O_2} L]$ – спектральный коэффициент пропускания кислорода на трассе длиной L при концентрации молекул кислорода C_{O_2} .

Отметим, что в качестве $\sigma_{gi}(\lambda')$ можно использовать как полное, так и дифференциальное сечение поглощения. В последнем случае поглощение за счет плавно меняющейся части сечения учитывается при аппроксимации сигнала полиномом.

Рассмотрим сначала диапазон длин волн, в котором поглощением кислорода можно пренебречь.

Тогда при дополнительных предположениях о малости оптической толщины поглощения для каждого газа $\sigma_{gi}(\lambda') C_i L \ll 1$ и плавности изменения $B(\lambda')$ в масштабе аппаратной функции $G(|\lambda - \lambda'|)$ можно перейти от уравнения (1) к линейному уравнению, удобному для математической обработки. Запишем его в дискретном виде с учетом представления плавной части в виде полинома

$$S_k = \sum_{j=0}^N A_j \lambda_k^j - L \sum_{i=1}^m C_i F_{k,i} \quad k = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где $S_k = \ln S(\lambda_k)$; $F_{k,i} = \sigma_i(\lambda_k)$, $\sigma_i(\lambda_k)$ – результат свертки исходного сечения $\sigma_{gi}(\lambda_k)$ с аппаратной функцией; n – число дискретных отсчетов сигнала; m – число газовых компонентов; N – степень полинома; A_j – коэффициенты полинома.

Представим уравнение (2) в матричном виде

$$S_k = \sum_{i=1}^p D_{ki} X_i, \quad k = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где D_{ki} – матрица для системы уравнений (2); вектор $X_i = (A_0, A_1, \dots, A_N, C_1, \dots, C_m)$; $p = N + m + 1$.

Для решения системы уравнений (3) используется численный метод сингулярного разложения матрицы [3], который обеспечивает лучшую численную устойчивость по сравнению с часто используемым методом нормальных уравнений. Матрица D при этом представляется в виде $D = U \Sigma V^T$, где U и V – ортогональные матрицы, а Σ – диагональная матрица с сингулярными числами v_i на главной диагонали. С помощью этого представления решение методом наименьших квадратов для компонент вектора X_i записывается следующим образом:

$$X_i = \sum_{k=1}^p V_{ik} z_k; \quad z_k = \frac{d_k}{v_k}; \quad d_k = \sum_{i=1}^n U_{ik} S_i. \quad (4)$$

Предположим, что ковариационная матрица ошибок $\langle \delta S_i \delta S_k \rangle$ диагональна и все диагональные элементы равны ε^2 (где ε – относительная погрешность измерений).

Тогда из уравнения (4) получаем оценки для дисперсий параметров X_i :

$$\langle \delta X_i^2 \rangle = \varepsilon^2 \sum_{k=1}^p \frac{V_{ik}^2}{v_k^2}, \quad i = 1, \dots, p. \quad (5)$$

В процессе измерений величина ε может быть оценена по остаткам, т.е. по среднеквадратическим разностям между измеренными и рассчитанными значениями сигналов S_k .

Учет поглощения кислорода

В области длин волн 240 – 300 нм расположены структурированные полосы поглощения ряда моноциклических углеводородов, являющихся загрязнителями атмосферы. Здесь же имеется область поглощения кислорода 240 – 280 нм. В этой области дифференциальные оптические толщины поглощения кислородом на атмосферных трассах длиной несколько сотен метров достигают $\sim 0,1 - 0,2$, в то время как минимально обнаружимые оптические толщины поглощения для ДОАС-измерений составляют $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$. Отсюда следует необходимость тщательного учета поглощения кислорода в области спектра 240 – 280 нм. Что касается континуального поглощения в области длин волн $\lambda \leq 242$ нм, то, вследствие плавной зависимости сечения поглощения от длины волны, поглощение кислорода здесь учитывается аппроксимирующим полиномом и не влияет на результаты измерений.

Спектр поглощения атмосферного кислорода в области 240 – 280 нм включает системы полос Герцберга I, II и III, которые содержат дискретные линии поглощения, наблюдаемые на фоне диффузной полосы поглощения Вульфа [4].

Диффузное поглощение в полосе Вульфа связано с полосой Герцберга III и, как показано в [4], вызвано парными столкновениями молекул кислорода с другими молекулами, присутствующими в воздухе (в основном, с молекулами кислорода или азота). Отличительной особенностью поглощения в полосе Вульфа является квадратическая зависимость оптической толщины поглощения от давления, что соответствует столкновительной природе поглощения [4].

Наиболее тщательные измерения поглощения кислорода, выполненные за последнее время, опубликованы в [5, 6]. В работе [5] приведены положения отдельных вращательных линий для всех трех полос Герцберга, а в [6] – силы линий для тех же вращательных переходов. Уширение линий при атмосферном давлении обусловлено совместным действием эффекта Доплера и столкновительными процессами. При этом, как известно, контур линии поглощения $g(\nu - \nu_0)$ описывается интегралом Фойгта.

Суммарное сечение поглощения кислорода представляется в виде суммы вкладов дискретных линий с интенсивностью S_i на частоте ν_{0i} и непрерывным поглощением в полосе Вульфа $\sigma_W(\nu)$:

$$\sigma_{O_2}(\nu) = \sum_i S_i g(\nu - \nu_{0i}) + \sigma_W(\nu), \quad (6)$$

где сумма распространяется на все линии, дающие заметный вклад на частоте ν .

Можно показать, что при наличии поглощения кислородом уравнение (1) также приводится к виду (2), если включить кислород в число определяемых газов с эффективным сечением поглощения $\sigma_{O_2}^{eff}$, где

$$\sigma_{O_2}^{eff}(\nu) = -\frac{1}{C_{O_2}L} \ln \left[\int_{-\infty}^{+\infty} G(|\nu' - \nu|) T_{O_2}(\nu') d\nu' \right]. \quad (7)$$

Отметим, что эффективное сечение $\sigma_{O_2}^{eff}$ рассчитывается для данных значений длины трассы, температуры и давления атмосферы.

Было выполнено сравнение результатов измерений, проведенных в условиях минимального загрязнения атмосферы, с расчетными данными в области 240 – 270 нм. При сопоставлении учитывались только кислород и озон, а концентрации иных малых газовых компонентов, дающих вклад в поглощение в этой области, например бензола и толуола, считались пренебрежимо малыми. В результате остатки составляли $4 \cdot 10^{-3}$. При оптической толщине поглощения на трассе $\sim 0,1$ полученные остатки по порядку величины соответствовали экспериментальным погрешностям измерения интенсивности линий $\sim 2\%$, приведенным в [6]. Анализ остатков, полученных в достаточно длительной серии измерений, проведенных в разные дни, показал, что эти остатки имеют значительную систематическую составляющую δR и случайную компоненту, среднее квадратическое значение которой составляло 10^{-3} . Величина $\delta\sigma_{O_2} = \delta R / (C_{O_2}L)$ интерпретировалась как эмпирическая поправка к сечению поглощения кислорода и в дальнейших измерениях вводилась в расчет. Полученный в результате уровень погрешности измерений $\approx 10^{-3}$ является вполне приемлемым для измерения концентраций моноциклических углеводородов в городских условиях.

Минимально детектируемые концентрации и примеры натуральных измерений

Список газов, занесенных в настоящее время в банк данных газоанализатора, включает 31 газовый компонент. К ним относятся такие повсеместно распространенные загрязнители атмосферы, как NO_2 , NO , SO_2 , O_3 , CH_2O , NH_3 , а также $NOHO$, CS_2 , CH_3COH , бензол, толуол, фенол и целый ряд других соединений из класса моноциклических углеводородов, сечения которых были опубликованы в [7]. Для определения концентраций все указанные газы (кроме $NOHO$) распределены по пяти диапазонам длиной 60 нм. Одновременно могут определяться концентрации до 15 газовых компонентов.

В качестве минимально детектируемой концентрации (МДК) принималась величина 3σ , где $\sigma = \langle \delta X^2 \rangle^{1/2}$ рассчитывалось согласно уравнению (5). Погрешность регистрации сигнала ϵ , входящая в соотношение (5), оценивалась по остаткам, полученным при измерениях на атмосферной трассе. Значения ϵ составили $2 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} при выборе спектрального диапазона измерений в области длин волн, больших или меньших 280 нм соответственно. Увеличение остатков в диапазоне 240 – 280 нм связано в первую очередь с влиянием погрешностей учета поглощения атмосферного кислорода. В области же 210 – 240 нм остатки возрастали из-за уменьшения уровня сигналов вследствие падения светоотдачи ксеноновой

лампы в этой области спектра и увеличения атмосферного поглощения.

В таблице приведены рассчитанные значения МДК для ряда наиболее распространенных газовых загрязнителей атмосферы. Вместе с ними указаны оптимальные для измерений области длин волн, а также

Минимально детектируемые концентрации для ряда наиболее распространенных газовых примесей

Газ	Область длин волн, нм	МДК, ppb	ПДК _{сс} , ppb
NH ₃ Аммиак	210–230	0,8	50
NO Окись азота	210–230	1,8	45
NO ₂ Двоокись азота	320–460	1,0	20
SO ₂ Двоокись серы	280–320	0,2	20
O ₃ Озон	250–270	3,0	14
CH ₂ O Формальдегид	280–350	1,0	2
C ₆ H ₆ Бензол	236–263	0,9	30
C ₇ H ₈ Толуол	250–270	1,5	150

установленные в России величины предельно допустимых среднесуточных концентраций (ПДК_{сс}) для тех же газов. Расчет проведен для длины трассы 400 – 500 м для всех газов, кроме CH₂O (для которого длина трассы 1000 м). Предполагалось, что спектр регистрируется в полосе 60 нм с разрешением 0,3 нм при времени накопления сигнала 2 – 3 мин. Для других газов были получены МДК, меняющиеся от 0,1 до 2,7 ppb.

В период с 24 апреля по 11 мая 2001 г. были проведены испытания прибора ДОАС-4Р, включающие натурные измерения в Обнинске. На рис. 3 приведены измеренные спектры поглощения для нескольких спектральных диапазонов в сравнении с расчетными данными. На рис. 4 представлен пример одно-

временных измерений концентрации SO₂, CH₂O, NO₂ и O₃ в диапазоне длин волн 295 – 350 нм. Измерения велись в течение суток 7 и 8 мая. Нулевые значения концентраций в ночные часы означают, что концентрации газов в это время были ниже МДК.

Анализ этих и других измерений показал, что максимумы концентраций наблюдались в то время, когда ветер был направлен со стороны потенциальных источников измерявшихся газов. Относительно суточного хода концентрации отдельных газов можно отметить следующее.

– SO₂. Наблюдался утренний максимум 1–2 ppb (7 ppb в один из дней). В остальном дневной ход был достаточно произвольным.

– CH₂O. Типичного дневного хода не отмечено. Максимумы концентрации до 5 – 8 ppb наблюдались в любое время дня. По-видимому, это связано как со сменой направления ветра, так и с изменением выбросов данной примеси во времени.

– NO₂. В целом получен достаточно типичный суточный ход [8], включая максимумы в утренние и вечерние часы, а также минимумы около полудня и ночью.

– O₃. Максимальные концентрации на уровне 60 – 80 ppb отмечены в период 11 – 13 ч в солнечные дни, когда в слое 100 – 300 м наблюдалась температурная инверсия вплоть до 12 ч дня (24 – 26 апреля). Минимальные концентрации от 5 до 9 ppb наблюдались во время дождя – с 13 до 15 ч 11 мая.

В настоящее время прибор полностью автоматизирован. Проведены испытания прибора в Москве, включающие непрерывные измерения в течение нескольких суток. Результаты будут представлены в отдельной публикации.

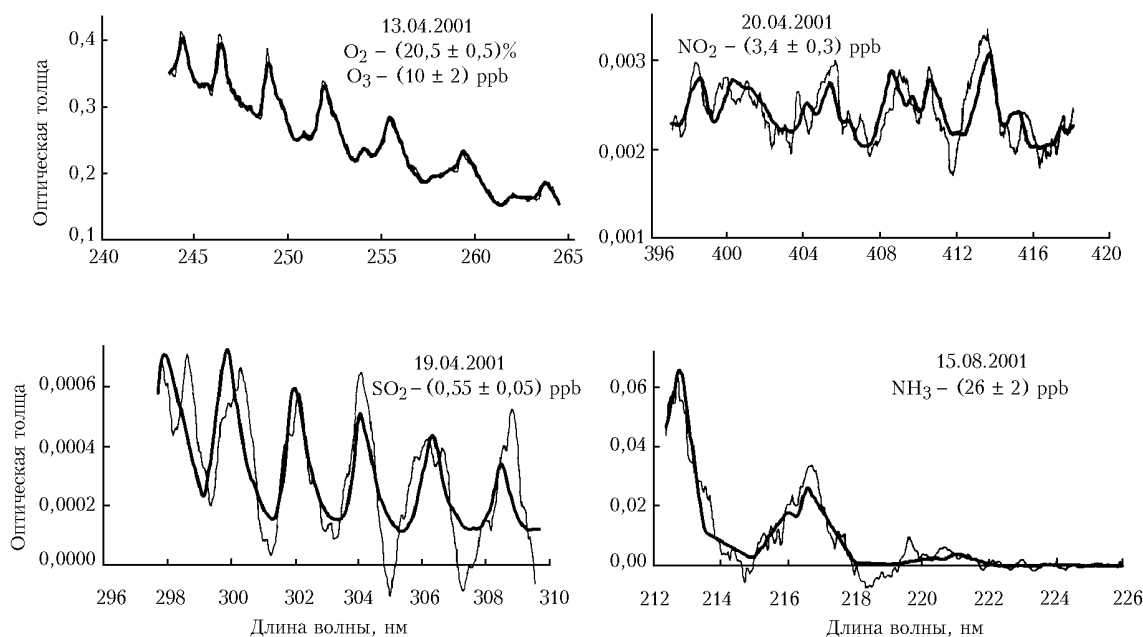


Рис. 3. Экспериментальные спектры поглощения ряда газов, полученные на атмосферной трассе в Обнинске (тонкие линии), в сравнении с результатами расчетов (жирные линии)

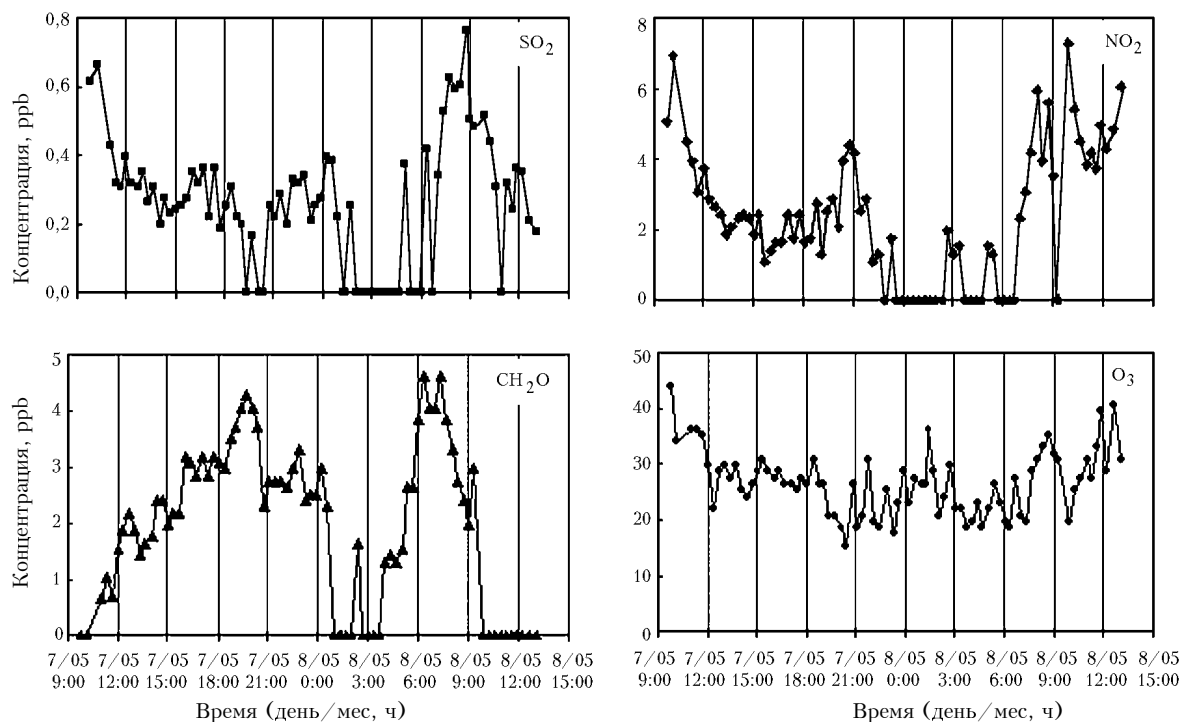


Рис. 4. Суточные измерения концентрации газов в Обнинске 7–8 мая 2001 г.

Заключение

Разработан, изготовлен и испытан первый отечественный трассовый газоанализатор ДОАС-4Р, который может использоваться для мониторинга газовых загрязнений в условиях городской атмосферы. Результаты измерений получаются в реальном времени, что позволяет использовать прибор в системах автоматического предупреждения об опасных уровнях загрязнения. Так как одновременно измеряется целый ряд газовых компонентов, то ДОАС-4Р может дать ценную информацию в исследованиях, связанных с переносом и трансформацией газовых примесей в атмосфере. Минимально детектируемые концентрации составляют от десятых долей до единиц ppb при времени измерения 2 – 3 мин.

Авторы выражают благодарность В.С. Хмелевцову, внесшему большой вклад в разработку программного обеспечения, и Д.И. Бусыгиной за помощь в оформлении статьи.

S.S. Khmelevtsov, V.A. Korshunov, A.M. Vdovenkov. DOAS-4R ultraviolet air path gas analyzer.

An ultraviolet air path gas analyzer operating in the 200–460 nm wavelength range is intended for determination of small concentrations of gas pollutants in the urban atmosphere on the basis of differential optical absorption spectroscopy (DOAS). The analyzer includes a xenon arc lamp, coaxial telescope, retroreflector, monochromator-spectrograph and diode array as a detector. A personal computer is used for measurement control and data processing. The gas analyzer databank contains 31 gas components, among them ubiquitous pollutants such as sulfur dioxide, nitric oxide, nitrogen dioxide, ozone, formaldehyde, ammonia and a series of monocyclic hydrocarbons. Minimum detected concentrations vary from parts of ppb to a few ppb. Results of probe measurements in Obninsk are presented.

1. *Platt U.* Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) // *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* / Ed. M.W. Sigrist // *Chem. Analys. Series.* 1994. V. 127. P. 27–84.
2. *Stutz J., and Platt U.* Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz fiber mode mixer // *Appl. Opt.* 1997. V. 36. N 6. P. 6041–6053.
3. *Стрелъ Г.* Линейная алгебра и ее применения. М.: Мир, 1980. 454 с.
4. *Bernath P., Carleer M., Fally S. et al.* The Wulf bands of oxygen // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 297. P. 293–299.
5. *Jenouvrier A., Merienne M.-F., Coquart B. et al.* Fourier transform spectroscopy of the O₂ Herzberg bands. I Rotational analysis // *J. Mol. Spectrosc.* 1999. V. 198. P. 136–162.
6. *Merienne M.-F., Jenouvrier A., Coquart B. et al.* Fourier transform spectroscopy of the O₂ Herzberg bands. II Band oscillator strengths and transition moments // *J. Mol. Spectrosc.* 2000. V. 202. P. 171–193.
7. *Etzkorn Th., Klotz B., Sørensen S. et al.* Gas-phase absorption cross sections of 24 monocyclic aromatic hydrocarbons in the UV and IR spectral ranges // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. P. 525–540.
8. *Ровинский Ф.Я., Егоров В.И.* Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 183 с.