УДК 551.501.7

В. В. Зуев, О. А. Романовский

ГАЗОАНАЛИЗ АТМОСФЕРЫ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ СО₂-ЛАЗЕРОВ С РАЗЛИЧНОЙ ШИРИНОЙ ЛИНИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Проведено исследование возможности использования CO₂-лазеров с различной шириной линии лазерного излучения для газоанализа атмосферы по методу дифференциального поглощения. Предложена методика измерения концентрации газовых компонентов при одночастотной схеме зондирования. Приводятся результаты расчетов эффективных коэффициентов поглощения для различных атмосферных газов в области генерации первой и второй гармоник излучения СО₂-лазера. Показано, что применение CO₂-лазеров с различной шириной линии лазерного излучения позволяет определять фоновые концентрации углекислого газа, аммиака и водяного пара на одной частоте зондирования. В области генерации второй гармоники CO₂-лазера удается с использованием предложенной методики измерений избежать при зондировании ОСS и NO влияния мешающего поглощения водяного пара, а при зондировании на второй гармонике линии излучения 9*R*18 CO₂-лазера с различной шириной пириной спектра возможно одновременное зондирование фоновых концентраций угарного газа и водяного пара.

Концентрация газовых составляющих атмосферы при зондировании методом дифференциального поглощения (МДП) в обычном двухчастотном варианте восстанавливается для трассовой схемы измерений с зеркальным отражателем при усреднении по времени *t*, исходя из известного соотношения [1]:

$$n(t) = [a(v_2) - a(v_1)]/[K(v_1) - K(v_2)],$$
(1)

где n(t) – концентрация исследуемого газа, усредненная по времени снятия одной серии отсчетов; $a(v_i)$ и $K(v_i)$ – значения коэффициентов ослабления излучения и рассчитанных предварительно коэффициентов поглощения внутри (i = 1) и вне (i = 2) контура линии поглощения. Коэффициенты поглощения в случае конечной ширины линии лазерного излучения могут быть представлены в виде эффективных величин, усредненных по спектру лазерного излучения [2]:

$$K_{\mathfrak{s}\mathfrak{h}}(\mathbf{v}_{1}, z, \Delta \mathbf{v}) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{v}_{1}, \Delta \mathbf{v}) T_{ma}^{2}(\mathbf{v}_{1}, z) K_{0}(\mathbf{v}_{1}) d\mathbf{v}}{\int_{-\infty}^{\infty} I(\mathbf{v}_{1}, \Delta \mathbf{v}) T_{ma}^{2}(\mathbf{v}_{1}, z) d\mathbf{v}},$$
(2)

где $K_0(v_i)$ – значения монохроматических неискаженных коэффициентов поглощения; $I(v_1, \Delta v)$ – аппаратурная функция, представляющая собой спектральное распределение мощности зондирующего лазерного излучения; $T^2_{ma}(v_1, z)$ – квадрат пропускания, описываемый в случае учета молекулярного поглощения исследуемым газом как

$$T_{ma}^{2}(\mathbf{v}_{1},z) = \exp\left[-2\int_{0}^{z} a_{ma}(\mathbf{v}_{1},z) dz'\right],$$
(3)

где

$$a_{ma}(v_1, z) = K_0(v_1) n(z).$$
(4)

Зуев В.В., Романовский О.А.

1344

Численное моделирование и зондирование газовых компонент с использованием CO₂лазеров и их вторых гармоник проводилось ранее [3,4]. Исследовалось также и влияние конечности ширины линии лазерного излучения на точность измерения газовых составляющих [4], в том числе и второй гармоники CO₂-лазеров [5].

Целью данной работы является изучение возможности использования CO₂-лазера с различной шириной линии лазерного излучения в зависимости от давления газовой смеси для газоанализа по МДП при одночастотной схеме зондирования. В этом случае на частоте v_1 для различных ширин линий лазерного излучения Δv_1 и Δv_2 концентрация газа n(t) определяется следующим образом:

$$n(t) = [a(v_1, \Delta v_1) - a(v_1, \Delta v_2)]/[K(v_1, \Delta v_2) - K(v_1, \Delta v_1)].$$
(5)

Расчеты проводились для горизонтальной трассы зондирования длиной 5 км с использованием данных о спектральных параметрах линий поглощения атмосферных газов из атласа HITRAN - 91 [6] и метеорологической модели лета средних широт [7]. Спектральный контур линий поглощения и линий лазерного излучения полагался фойгтовским.

В области генерации первой гармоники CO_2 -лазера исследовалось поведение $K_{3\phi}$ в зависимости от давления лазерной газовой смеси в линиях поглощения атмосферных газов: CO_2 , NH₃, H₂O и озона, совпадающих с линиями излучения CO_2 -лазера соответственно 9R20, 9R30, 10R20 и 9P14.



Рис. 1 Зависимости эффективного коэффициента поглощения от ширины линии излучения CO_2 -лазера в области генерации его первой (*a*) и второй (*б*) гармоник для различных газов

На рис. 1, *а* приведены зависимости эффективного коэффициента поглощения от ширины линии излучения CO_2 -лазера для различных газов. Для удобства значения эффективных коэффициентов поглощения для углекислого газа и водяного пара отложены по левой оси ординат в см²/г, а для аммиака и озона – по правой в см⁻¹ · атм⁻¹. Из рис. 1 видно, что при изменении давления газовой смеси CO_2 -лазера от 0,002 атм (при этом ширина линии излучения составляет $\Delta v = 0,001 \text{ см}^{-1}$) до 1 - 2 атм ($\Delta v = 0,1 \text{ см}^{-1}$) дифференциальный эффективный коэффициент поглощения составляет более 1 см²/г, что позволяет проводить зондирование фоновой концентрации углекислого газа.

Для концентрации NH₃ 10 ppb дифференциальный коэффициент поглощения при изменении Δv от 0,001 до 0,1 см⁻¹ составляет около 20 см⁻¹ · атм⁻¹, а для 1 ppm – 65 см⁻¹ · атм⁻¹.

Подобные расчеты для водяного пара показали, что дифференциальный коэффициент поглощения, как видно из рис. 1, *a*, составляет 0,95 см²/г, что позволяет определять летние фоновые концентрации H_2O .

Предложенная выше методика эффективно действует только для изолированных достаточно мощных линий поглощения атмосферных газов. В случае интерференции множества линий поглощения данная методика практически не работает, что демонстрируется на рис. 1,*а* кривой зависимости $K_{3\phi}$ от ширины линии лазерного излучения для озона, у которого спектр поглощения не имеет ярко выраженного селективного характера. Из рис. 1,*a*, можно видеть,

Газоанализ атмосферы методом дифференциального поглощения

1345

что эффективный коэффициент поглощения озона практически не зависит от ширины линии излучения CO₂-лазера.

Как известно, в области генерации второй гармоники излучения CO₂-лазера при выборе длин волн зондирования газовых компонент атмосферы основной проблемой является мешающее поглощение водяного пара. Причем, как показано в [8], для уменьшения этого эффекта в ряде случаев при работе по двухчастотному МДП требуется применение лазеров различного изотопного состава, что является довольно сложной технической задачей. Применение основного изотопа CO₂-лазеров с различным давлением газовой смеси позволяет для газов проводить восстановление их концентраций без учета мешающего поглощения водяного пара.

На рис. 1 б приведены зависимости эффективного коэффициента поглощения от ширины линии излучения CO₂-лазера в области генерации его второй гармоники для OCS (линия излучения $2 \cdot 9P30$), CO ($2 \cdot 9R18$) и NO ($2 \cdot 10P24$) при концентрации исследуемых газов 1 ppm (размерность коэффициента поглощения см⁻¹ · атм⁻¹). Кроме того, для этих же линий генерации (указаны в скобках) изображены зависимости $K_{s\phi}$ от ширины линии лазерного излучения для водяного пара (размерность коэффициента поглощения см²/г). Как видно из рис. 1,6, применение CO₂-лазеров с различным давлением газовой смеси в принципе позволяет определять концентрации OCS, CO и NO на уровне 1 ppm, так как дифференциальный эффективный коэффициент поглощения составляет для OCS – 71 см⁻¹ · атм⁻¹, CO – 25 см⁻¹ · атм⁻¹ и NO – 1,2 см⁻¹ · атм⁻¹.

Как показали расчеты, только для вторых гармоник линий излучения 9P30 и 10P24 (зондирование OCS и NO соответственно), которые попадают в крылья линий поглощения водяного пара, эффективный коэффициент поглощения H₂O при увеличении ширины линии лазерного излучения от 0,001 до 0,1 см⁻¹ не изменяется, т.е., несмотря на достаточно большие величины $K_{эф}$, влияние мешающего поглощения водяного пара можно не учитывать и для определения концентрации NO не применять схему коррекции измерений с одновременным восстановлением H₂O и NO [4]. В случае зондирования OCS не требуется, как предлагается в [8], применения CO₂-лазеров различного изотопного состава.

В случае зондирования угарного газа на второй гармонике линии излучения CO₂-лазера 9R18 с увеличением ширины линии лазерного излучения удается избежать влияния мешающего поглощения водяного пара при применении лазеров высокого давления. Как видно из рис. 1,6 $K_{3\phi}$ для H₂O резко уменьшается с увеличением Δv , что объясняется тем, что линия излучения 2 · 9R18 попадает, как показали расчеты [8], практически в центр линии поглощения водяного пара. Но, начиная с $\Delta v = 0,03 \text{ сm}^{-1}$, $K_{3\phi}$ для водяного пара почти не изменяется, в то время как эффективный коэффициент поглощения угарного газа уменьшается на порядок, что позволяет определять фоновые концентрации CO. Однако при изучении ширины линии лазерного излучения от 0,001 до 0,01 – 0,02 см⁻¹ $K_{3\phi}$ для угарного газа остается, как видно из рис. 1,6, практически неизменным, а дифференциальный коэффициент поглощения водяного пара составляет 0,55 см²/г, что достаточно для определения влажности. Таким образом, как показали расчеты, применение второй гармоники линии излучения 9R18 CO₂-лазера с различной шириной спектра позволяет проводить одновременное зондирование водяного пара и угарного газа.

В заключение сформулируем основные выводы, вытекающие из результатов проведенных расчетов:

– применение CO₂-лазеров с различной шириной линии излучения позволяет определять фоновые концентрации углекислого газа, аммиака и водяного пара на одной частоте зондирования, причем в случае зондирования CO₂ в сравнении с обычной схемой двухчастотного МДП нет необходимости в предварительных знаниях о спектральном ходе аэрозольных характеристик атмосферы;

 использование предложенной методики возможно только для изолированных линий поглощения зондируемых атмосферных газов;

 при измерении на второй гармонике основного изотопа CO₂-лазера удается при увеличении давления газовой смеси в случае зондирования OCS и NO избежать влияния мешающего поглощения пара;

– при зондировании на второй гармонике линии излучения 9*R*18 CO₂-лазера с различной шириной спектра возможно одновременное зондирование фоновых концентраций угарного газа и водяного пара.

Зуев В.В., Романовский О.А.

В целом приведенные в данной статье результаты расчетов показали перспективность применения CO₂-лазеров с различным давлением смеси для газоанализа атмосферы по МДП.

- 1. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э. Д. Хинкли. М.:Мир, 1979. 416 с.
- 2. Zuev V.E., Makushkin Yu.S., Marichev V.N. et al. // Appl. Optics. 1983. V.22. N 23. P. 3733 - 3741.
- 3. М е ж е р и с P. М. Лазерное зондирование атмосферы. М.: Мир, 1987. 550 с.
- 4. Зуев В.Е., Зуев В.В. Дистанционное оптическое зондирование атмосферы. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат, 1992. 232 с.
- 5. Зуев В.В., Мицель А.А., Пташник И.В.// Оптика атмосферы. 1992. Т. 5. N 9. С. 1033 1040. 6. Rothman L.S., Gamache R.R., Tipping R.H. et al. // JQSRT. 1992. V. 48. N 4. P. 469 – 507.
- 7. McClatchey R.A., Fenn R.W., Selby J.E.A. et al. Optical properties of the atmosphere. Report
- AFCRL 71 0297. AFCRL. Bedford. Mass. 1971. 86 P.
- 8. Андреев Ю.М., Зуев В.В., Романовский О.А. Автоматизированная система поиска оптимальных длин волн для лазерного газоанализа методом дифференциального поглощения. Ч. 2. Результаты поиска в области 4,5 – 5,5 мкм. М. 1988. 29 с. Деп. в ВИНИТИ 25.05.88. N 4059 – B88.

Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск

Поступила в редакцию 28 декабря 1994 г.

V. V. Zuev, O. A. Romanovskii. Atmospheric Gas - analysis by Differential Absorption Method Using CO₂ - laser with Various Linewidths of Radiation.

Investigation of applicability of CO_2 -laser with various radiation linewidths to atmospheric gas-analysis by differential absorption method is described. A procedure for measuring gaseous components concentration at one-frequency sounding is proposed. Computational results are presented of different atmospheric gases absorption efficiency in the region of the first and second harmonics of the CO_2 -laser generation. The CO_2 -laser is shown to detect background concentrations of CO_2 , ammonia, and water vapor at one frequency sounding. In the region of the second harmonics generation the proposed measuring procedure allows one to avoid the influence of the water vapor interferring absorption when sounding OCS and NO; as well as to detect simultaneously CO_2 and water vapor concentrations when souding at the second harmonics of 9R18 CO_2 -laser radiation line.