

УДК 551.508.953

© П. П. Гейко, Д. В. Петров, С. С. Смирнов

РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии является эффективным средством измерений интегральной концентрации атмосферных и примесных газов на длинных трассах. Предложен макет портативного энергонезависимого газоанализатора, который может использоваться для дистанционных трассовых измерений дегазации от вулканических выбросов (диоксида серы, сероуглерода и оксидов хлора и брома). Газоанализатор включает в себя ультрафиолетовые светодиоды, излучающие в ближней УФ-области спектра, световоды, приемо-передающий телескоп, спектрометр и систему обработки. В статье приводятся описание методики и некоторые результаты полевых измерений содержания диоксида серы и оксидов хлора и брома.

Кл. сл.: дифференциальная оптическая абсорбционная спектроскопия, ультрафиолетовые светодиоды, диоксид серы, диоксид хлора, оксид брома

ВВЕДЕНИЕ

Метод дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии (ДОАС) является эффективным средством для трассовых измерений атмосферных и примесных газов [1, 2]. При этом в измерительных системах, реализующих его, традиционно в качестве источника излучения используется ксеноновая лампа высокого давления, требующая высоковольтного питания, что делает такого рода газоанализаторы громоздкими и энергозависимыми [3].

Основными достоинствами метода является то, что он позволяет проводить измерения концентраций нескольких газов в режиме реального масштаба времени с высокой чувствительностью, также имеется возможность измерять средние концентрации на трассе протяженностью до нескольких километров. Кроме того, существует возможность измерять распределенные значения концентрации и даже строить 2D- и 3D-карты загрязнений, однако это требует нескольких контролтражателей, установленных в требуемых участках, и автоматизированной системы сканирования приемо-передающего устройства. Основными газами, выбрасываемыми из вулканического жерла, являются водяной пар, CO_2 , SO_2 , H_2S и галогениды водорода, оксиды хлора и брома. Состав выбрасываемых из вулканического жерла газов содержит информацию о магме, ее давлении и температуре. Поэтому разработка аппаратуры дистанционного газоанализа вулканических выбросов является актуальной.

Целью настоящей работы является изучение возможностей практической реализации метода ДОАС для определения концентрации некоторых оксидов галогенов с помощью разработанного макета трассового газоанализатора на основе УФ-светодиодов.

МЕТОДИКА И МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ФОРМАЛИЗМ ДОАС

Традиционный метод дифференциального поглощения в последние годы существенно видоизменился: для идентификации и определения концентраций газовых загрязнителей вместо двух линий в и вне полосы поглощения стала возможной работа с большим количеством оцифрованных спектральных компонент. Обработка полученного спектра состоит в удалении спектра поглощения трассы и сравнении остаточного спектра с индивидуальными спектрами поглощения интересующих газов на основе процедур статистических испытаний. Подобная методика позволяет идентифицировать одновременно уже десятки газов, повысить аппаратное быстродействие, обеспечить высокую точность результатов.

Рассмотрим методические особенности измерений концентрации газов широкополосным источником излучения, какими являются светодиоды и лампы высокого давления. Поскольку эффективность рассеяния Рэлея и Ми изменяются плавно с длиной волны, их спектральные зависимости можно представить в виде полинома малого по-

рядка. Поперечное сечение поглощения газами разделяется на высокочастотную (дифференциальную) и низкочастотную части:

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma'_j(\lambda) + \sigma_j^0(\lambda), \quad (1)$$

где $\sigma_j^0(\lambda)$, $\sigma'_j(\lambda)$ — низкочастотная и высокочастотная части соответственно.

Основным выражением для любого абсорбционного спектроскопического метода является закон Бугера—Ламбета—Бера, записанный в той или иной форме. Запишем выражение для зарегистрированной детектором интенсивности $I(\lambda)$:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left\{ -L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda) C_j \right\} \times \exp \left\{ -L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma_j^0(\lambda) C_j + \varepsilon_M(\lambda) + \varepsilon_R(\lambda) \right\}, \quad (2)$$

где $I_0(\lambda)$ — исходная интенсивность; $\varepsilon_M(\lambda)$, $\varepsilon_R(\lambda)$ — коэффициенты ослабления за счет рассеяния Ми и Рэля соответственно, C_j — концентрация j -го газа. Коэффициенты ослабления за счет рассеяния Ми можно определить как $\varepsilon_M(\lambda) = \sigma_M(\lambda) C_M$ и Рэля — $\varepsilon_R(\lambda) = \sigma_R(\lambda) C_R$ соответственно.

Поскольку интенсивность рассеяния Рэля ($\sim \lambda^{-4}$) и Ми ($\sim \lambda^{-n}$, $n = 1 \div 4$) изменяются плавно с длиной волны, их спектральные зависимости можно представить в виде полинома относительно невысокого порядка.

Введем интенсивность

$$I'_0(\lambda) = A(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \times \exp \left\{ -L \cdot \sum_{j=1}^J \sigma_j^0(\lambda) C_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right\}, \quad (3)$$

имеющую смысл интенсивности в отсутствие селективного поглощения. Перепишем выражение для $I'_0(\lambda)$, представив низкочастотную (медленно меняющуюся) часть в виде полинома l -го порядка:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \sum_{p=0}^l b_p \lambda^p. \quad (4)$$

Тогда выражение (2) перепишется в виде

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp \left\{ -L \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda) C_j + \sum_{p=0}^l b_p \lambda^p \right\}. \quad (5)$$

Прологарифмируем уравнение (5) и включим эффективность рассеивания в полином, получим выражение (6), зависящее от оптической толщи, полинома l -го порядка, концентрации и длины атмосферной трассы:

$$D(\lambda) = \ln \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right) = -L \sum_{j=1}^J \sigma'_j(\lambda) C_j + \sum_{p=0}^l b_p^* \lambda^p, \quad (6)$$

где b_p^* — коэффициенты полинома, с включенной эффективностью рассеивания.

В общем виде оптическая толщина записывается как $D(\lambda) = L \cdot C \cdot \sigma(\lambda)$, а с учетом выражения (1) перепишем ее в виде:

$$D_j(\lambda) = L \cdot C \cdot \sigma_j(\lambda) = L \cdot C \times (\sigma'_j(\lambda) + \sigma_j^0(\lambda)) = D_j'(\lambda) + D_j^0(\lambda), \quad (7)$$

где $D_j'(\lambda)$, $D_j^0(\lambda)$ — высокочастотная и низкочастотная части оптической толщи соответственно.

Для определения дифференциальной оптической толщи $D_j'(\lambda)$ мы использовали различные процедуры фильтрации. Эти процедуры включали приближение полиномами, аппроксимацию сплайнами, цифровое сглаживание, аппроксимацию отрезками ряда Фурье.

Процедура фильтрации позволяет разделить спектры на дифференциальную и плавную составляющие. Дифференциальная составляющая атмосферного спектра $D_s(\lambda_k)$ сравнивается с дифференциальными составляющими искомого

газов $D(\lambda_k) = \sum_{j=1}^J \sigma_{jk} a_j + \sum_{p=0}^l b_p \lambda_k^p$ (процедура

подгонки дифференциальных частей спектров), что позволяет идентифицировать искомым газ и определить его концентрацию:

$$\sum_{k=1}^n \left| D_s(\lambda_k) - \sum_{j=1}^J \sigma_{jk} a_j - \sum_{p=0}^l b_p \lambda_k^p \right|^2 \rightarrow \min, \quad (8)$$

где $a_j = C_j L$, k — число отсчетов (определяется числом пикселей используемого детектора, J — число измеряемых газов).

В итоге решено было остановиться на приближении полиномами, поскольку данная процедура фильтрации обеспечивает наименьшее количество коэффициентов и простоту реализации, что способствует уменьшению систематической ошибки и времени обработки экспериментальных данных. В программном обеспечении, в качестве процедуры фильтрации, реализовано приближение полиномами с выбором степени полинома ($l = 3-6$).

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Ранее в наших исследованиях использовался газоанализатор, в котором источником излучения выступала мощная ксеноновая лампа высокого давления [4]. Недостатками дуговых ксеноновых ламп являются существенное снижение их характеристик после 200 ч работы и флуктуации мощности разряда, для снижения которых требуется введение обратной отрицательной связи между источником питания лампы и ее излучением. Кроме того, для поджига дугового разряда требуется высокое напряжение (десятки кВ), которое вызывает сильные электромагнитные помехи. Успехи последних лет в разработке источников излучения на базе гетероструктур послужили созданию мощных светодиодов в широком диапазоне спектра, которые являются перспективной альтернативой газоразрядным лампам при использовании в составе газоанализаторов [5]. ДОАС-газоанализаторы обычно состоят из источника света,

спектрального прибора, приемо-передающего рефлектора и ретрорефлектора (моностатическая схема). На рис. 1. приведена принципиальная схема разработанного газоанализатора.

Пучок излучения светодиодов формируется с помощью сферического зеркала и направляется на открытую атмосферную трассу длиной от десятков до сотен метров, отражается уголковым кварцевым отражателем и поступает в приемный канал телескопа. Ввиду значительной угловой расходимости излучения светодиодов использовалась двойная коллимация выходного излучения. Ультрафиолетовые светодиоды устанавливались в мини-коллиматор прожекторного типа. Коллиматор использовался в качестве предварительного коллимационного устройства. Последующая коллимация осуществлялась сферическим зеркалом диаметром 20 см. Размер и вес установки удалось значительно уменьшить, заменив кассегренговскую схему на коаксиальную конструкцию с оптоволоконной связью. Источник излучения связан с рефлектором многожильным оптико-волоконным световодом, один конец которого помещен в фокальную плоскость сферического зеркала, выполняющего роль как передающего, так и принимающего устройства. Оптико-волоконный световод состоит из шести волокон диаметром 100 мкм для передачи и центрального — диаметром 200 мкм для приема излучения. Это позволяет связать два светодиода в оптический канал, предварительно разделив волокна для передачи на две группы. Предусмотрена возможность подключения третьего источника для расширения спектра излучения или для увеличения отношения сигнала к шуму.

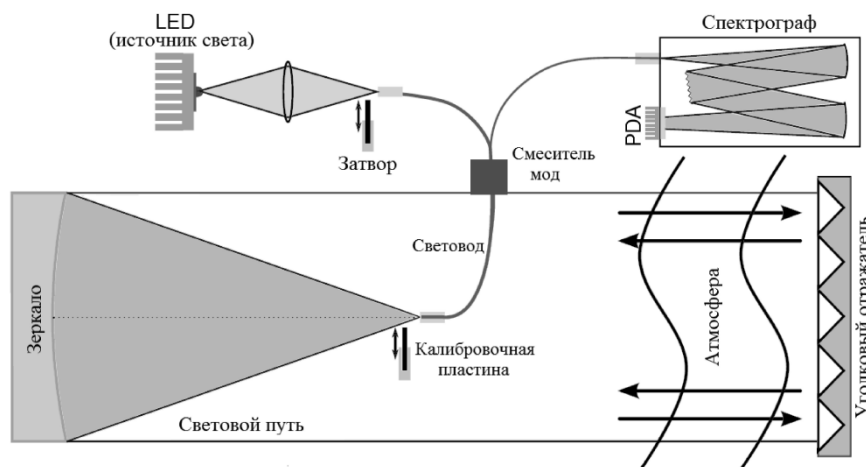


Рис. 1. Оптическая схема трассового газоанализатора

Использование такой схемы оптоволоконной связи исключает необходимость в каких-либо вторичных зеркалах и позволяет отделить источник излучения от рефлектора, что делает возможным облегчить конструкцию телескопа в целом. Такая конструкция в последние годы стала чрезвычайно популярна при создании автономных газоанализаторов. В работе [6] подобный газоанализатор использовался для измерения реальных вулканических выбросов вулкана Ла-Фосса в Италии.

По световоду излучение попадает на входную щель монохроматора. В плоском поле изображения устанавливается линейка фотодиодов, сигнал с которой оцифровывается и поступает в компьютер для дальнейшей обработки. В качестве детектора использовался линейный датчик изображения Toshiba TCD 1205, имеющий 2048 пикселей с размером пикселя 0.014×0.2 мм. Длина светочувствительной зоны детектора составляет 28.6 мм, при этом регистрируемый спектральный диапазон 190–500 нм определяется используемой дифракционной решеткой. Детектор обладает свойством, исключаящим перетекание зарядов из засвеченных пикселей в соседние пиксели. Минимальное время накопления 4.2 мс, максимальное время накопления 4 с, максимальным временем накопления считается время, при котором темновой сигнал достигает 10 % динамического диапазона. В качестве источника излучения апробировались УФ-светодиоды, излучающие в области 370, 380 и 396 нм, с мощностью излучения от 20 до 50 мВт соответственно [http://www.hamamatsu.su/]. Кроме того, для определения концентрации SO_2 использовался светодиод, излучающий в области 280 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Проведена серия измерений концентраций газов монооксида брома (BrO), диоксида хлора (ClO_2) и серы (SO_2) в южной части г. Томска. Протяженность трассы изменялась от 300 до 500 м.

Спектральные характеристики исследуемых газов являются одним из ключевых компонентов программного обеспечения метода ДОАС. Прямое использование имеющихся баз спектральных данных невозможно по следующим причинам. Конструктивные особенности конкретного дистанционного оптического анализатора накладывают отпечаток на регистрируемый спектр из-за индивидуальной аппаратной функции прибора, что приводит к изменению вида полос и линий поглощения, формы которых могут отличаться от представленных в исходной базе спектральных данных. Также не всегда условия получения (температура, давление и т. д.) спектральных данных, в частности сечений поглощения, совпадают с реальными полевыми условиями. Адаптация данных спектральных параметров атмосферных газов проводилась путем свертки спектров высокого разрешения с аппаратной функцией нашего прибора.

Расчет сечений поглощения газов, попадающих в область излучения используемых диодов, проводился с использованием аппаратной функции прибора на основе спектроскопической информации базы HITRAN [https://www.cfa.harvard.edu/hitran/]. Спектральные структуры, полученные из измеренной оптической толщи, сравнивались с узкополосными структурами сечений поглощения искоемых газов, взятыми из базы данных HITRAN

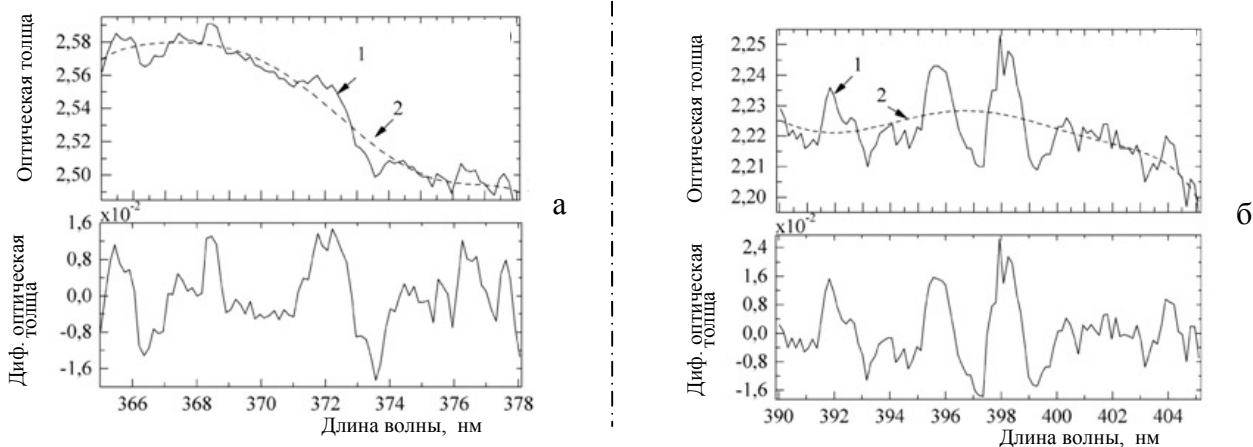


Рис. 2. Разделение оптической толщи.

а — оптическая толщина для излучения светодиода с максимумом 370 нм; б — оптическая толщина для излучения светодиода с максимумом 396 нм; 1 — оптическая толщина, 2 — сглаживающий полином

и подвергнутыми процедуре свертки с аппаратной функцией спектрометра. На рис. 2 приведен пример разделения оптической толщи.

Процедура подгонки состояла из комбинации нелинейного метода Левенберга—Марквардта [7] и стандартного линейного метода наименьших квадратов.

Для повышения точности подгонки проводился сдвиг зарегистрированного спектра в пределах ± 0.3 нм с шагом спектрального разрешения спектрометра, что позволило компенсировать изменения, связанные с картированием (длина волны—пиксель спектрометра), вызванные флуктуациями температуры окружающей среды.

Рассчитанные значения концентраций составляют: диоксид хлора 7.7 ± 1.5 мкг/м³ ($3.85 \pm \pm 0.75$ ppb); оксид брома 23.5 ± 2 мкг/м³ (36.4 ± 3.2 ppb); диоксид азота 14.8 ± 1.8 мкг/м³ (7.4 ± 0.9 ppb). На рис. 3 приведен пример измерений концентраций диоксида серы в г. Томске.

Местоположение измерительной трассы характеризуется как фоновое для указанных газов. Мы сравнили полученные данные для монооксида брома, диоксида хлора и азота с результатами измерений газоанализатором на основе дуговой ксеноновой лампы высокого давления (Osram XBO 150 W). Оказалось, что значения концентраций неплохо согласуются между собой, но при этом ошибки измерений газоанализатором на основе ксеноновой лампы больше в среднем в 1.5 раза. Это обусловлено прежде всего различием спектральных характеристик источников излучения. Увеличить отношение сигнал/шум можно использованием двух или более светодиодов с одинаковыми спектральными характеристиками, объединенных в один оптический канал. Точность измерений можно повысить путем увеличения трассы за счет возрастания оптической толщи измеряе-

мых газов. На рис. 3 приведен пример часового хода измерений концентраций диоксида серы. Минимально детектируемая концентрация диоксида серы составляет 0.1 ppb на трассе длиной 500 м. Одновременно проводились измерения диоксида серы на параллельной трассе (удаление 20 м) с помощью сертифицированного газоанализатора ДОАС 1-М. Результаты измерений оказались в пределах допустимых погрешностей 10 %.

ВЫВОДЫ

Методика ДОАС может быть успешно использована для измерения дегазации от вулканических выбросов, прежде всего диоксида серы, азота и оксидов хлора и брома. Благодаря достижениям последних лет в области создания ультрафиолетовых светодиодов и технологии оптических волокон нам удалось создать макет портативного энергонезависимого газоанализатора для дистанционных трассовых измерений, например для измерения дегазации от вулканических выбросов. Апробировались УФ-светодиоды, излучающие в области 280, 365, 380 и 395 нм, с мощностью излучения от 1 до 50 мВт соответственно. Проведенные расчеты и эксперименты показали возможность дистанционного детектирования двуокиси серы, оксидов хлора и брома с высокой чувствительностью (единицы и доли ppb) при использовании коммерчески доступных светодиодов УФ-диапазона спектра. Параллельные измерения диоксида серы с помощью сертифицированного газоанализатора ДОАС 1-М и нашего газоанализатора показали хорошую корреляцию, различие показаний не превышало 10 %. Направление дальнейших работ должно быть связано с метрологической аттестацией газоанализатора.

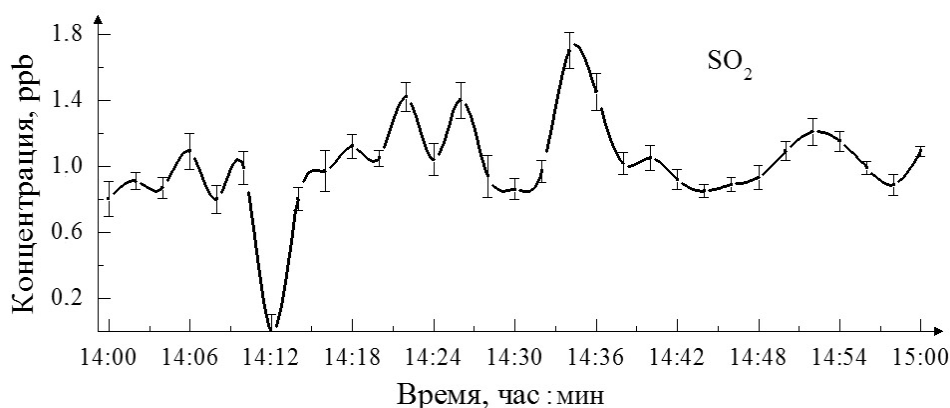


Рис. 3. Временной ход содержания диоксида серы на трассе длиной 500 м

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Platt U.* Differential optical absorption spectroscopy / U. Platt, J. Stutz. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2008. 593 p.
2. *Stutz J., Hurlock S., Colosimo S., Tsai C., Cheung R., Festa J., Pikel'naya O., Alvarez S., Flynn J., Erickson M., Olaguer E.* A novel dual-LED based long-path DOAS instrument for the measurement of aromatic hydrocarbons // *Atmospheric Environment*. 2016. Vol. 147, no. 1. P. 121–132. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.09.054.
3. *Geiko P.P., Smirnov S.S., Samokhvalov I.V.* Detection of concentration small gas components of atmosphere by DOAS method // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. 2015. Vol. 24, no. 2. P. 152–158.
4. *Смирнов С.С., Гейко П.П.* Многокомпонентный дистанционный газоанализ атмосферы в УФ-области спектра // *Известия ВУЗов. Физика*. 2015. Т. 58, № 8/3. С. 218–221.
5. *Kern C., Trick S., Rippel B., Platt U.* Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements // *Applied Opt.* 2006. Vol. 45, no. 9. P. 2077–2068. Doi: 10.1364/AO.45.002077.
6. *Vita F., Kern C., Inguaggiato S.* Development of a portable active long-path differential optical absorption spectroscopy system for volcanic gas measurements // *J. Sens. Syst.* 2014. Vol. 3, no. 1. P. 355–367. Doi: 10.5194/jsss-3-355-2014.

7. *Marquardt D.W.* An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters // *J. Soc. Indust. Appl. Math.* 1963. Vol. 11, no. 2. P. 431–441.

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск
(Гейко П.П., Петров Д.В., Смирнов С.С.)

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск
(Гейко П.П., Петров Д.В., Смирнов С.С.)

Контакты: Гейко Павел Пантелеевич,
ppg11@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 26.06.2018

IMPLEMENTATION OF THE METHOD OF DIFFERENTIAL OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY FOR MEASUREMENTS OF VOLCANIC GAS EMISSIONS

P. P. Geiko^{1,2}, D. V. Petrov^{1,2}, S. S. Smirnov^{1,2}

¹*Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk, Russia*

²*Tomsk State University, Tomsk, Russia*

An active method of differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is an effective tool for long-path measurements of atmospheric gases and impurity. A model of a portable non-volatile gas analyzer was developed, which can be used for remote trace measurements of degassing from volcanic emissions (sulfur dioxide, carbon disulfide and chlorine and bromine oxides). The gas analyzer includes ultraviolet LEDs emitting in the near UV region of the spectrum, fiber bundle, a receiving-transmitting telescope, a spectrometer and a processing system. The article describes the method and some results of field measurements of sulfur dioxide and chlorine and bromine oxides.

Keywords: differential optical absorption spectroscopy, ultraviolet LEDs, sulfur dioxide, chlorine dioxide, bromine oxide

REFERENCES

1. Platt U. *Differential optical absorption spectroscopy*. Eds.: U. Platt, J. Stutz. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2008. 593 p.
2. Stutz J., Hurlock S., Colosimo S., Tsai C., Cheung R., Festa J., Pikel'naya O., Alvarez S., Flynn J., Erickson M., Olaguer E. A novel dual-LED based long-path DOAS instrument for the measurement of aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 2016, vol. 147, no. 1, pp. 121–132. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.09.054.
3. Geiko P.P., Smirnov S.S., Samokhvalov I.V. Detection of concentration small gas components of atmosphere by DOAS method. *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*, 2015, vol. 24, no. 2, pp. 152–158. Doi: 10.3103/S1060992X15020034.
4. Smirnov S.S., Geiko P.P. [Multicomponent remote gas analysis of the atmosphere in the UF-area of a range]. *Izvestiya VUZov. Fizika* [News of higher education institutions. Physics], 2015, vol. 58, no. 8/3, pp. 218–221. (In Russ.).
5. Kern C., Trick S., Rippel B., Platt U. Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements. *Applied Opt.*, 2006, vol. 45, no. 9, pp. 2077–2068. Doi:10.1364/AO.45.002077.
6. Vita F., Kern C., Inguaggiato S. Development of a portable active long-path differential optical absorption spectroscopy system for volcanic gas measurements. *J. Sens. Syst.*, 2014, vol. 3, no. 1, pp. 355–367. Doi: 10.5194/jsss-3-355-2014.
7. Marquardt D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 1963, vol. 11, no. 2, pp. 431–441. Doi: 10.1137/0111030.

Contacts: *Geiko Pavel Panteleevitch*,
ppg11@yandex.ru

Article received in edition 26.06.2018